

На правах рукописи



МАЦЬКО Михаил Александрович

**Молекулярная структура полиолефинов, получаемых на
нанесенных полицентровых катализаторах, как основа
для регулирования свойств этих полимеров и
установления кинетических закономерностей
полимеризации**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Официальные оппоненты: Ивченко Павел Васильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

Мингалеев Вадим Закирович, доктор химических наук, главный научный сотрудник Уфимского института химии - обособленного структурного подразделения УФИЦ РАН

Новокшонова Людмила Александровна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

Ведущая организация: Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

Защита состоится 15 февраля 2023 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"1" ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Алексей Анатольевич Ведягин

Актуальность темы

Полиолефины (полиэтилен – ПЭ и полипропилен ПП) являются наиболее крупнотоннажными полимерами. Мировое производство этих полимеров в 2020 г. составило более 100 млн. т ПЭ/год и более 77 млн. т ПП/год. По имеющимся оценкам производство полиолефинов будет расти в период до 2030 года более высокими темпами, по сравнению со всеми другими крупнотоннажными полимерами. В настоящее время наблюдается устойчивый рост объемов производства полиолефинов в России: за последние 7 лет объем производства полиолефинов удвоился, и эта тенденция сохранится на ближайшие годы с учетом проектов по запуску новых производств: Амурского комплекса СИБУРа, комплекса Газпрома в Усть-Луге и Иркутской нефтяной компании в Усть-Куте.

Важной особенностью производства полиолефинов является необходимость получения при различных технологиях полимеризации широкого спектра марок этих полимеров, отличающихся составом и молекулярной структурой. Молекулярная структура полимеров определяет их физико-механические и реологические свойства, возможность и перспективы практического применения. Поэтому данные о молекулярной структуре являются научным фундаментом, который обеспечивает возможности получения различных марок этих полимеров и перспективы их развития. Кроме того, молекулярная масса является важнейшим кинетическим параметром, который необходим для выявления реакций ограничения полимерной цепи, установления их механизма и расчета констант скоростей этих реакций. Таким образом, расширение научных и прикладных исследований в России в этой области является актуальной задачей.

Степень разработанности темы

Особенностью процессов полимеризации является возможность использования данных о молекулярной массе (ММ) получаемых полимеров в качестве важнейшего кинетического параметра, необходимого для расчетов констант скоростей реакций роста и ограничения полимерной цепи и установление связи этих кинетических характеристик с составом используемых катализаторов и условиями полимеризации. При этом, необходимо также учитывать, что подавляющее большинство нанесенных катализаторов, используемых в производстве полиолефинов, является полицентровыми каталитическими системами, которые производят полимеры с различным молекулярно-массовым распределением (ММР). Молекулярно-массовое распределение является дополнительным важным параметром молекулярной структуры полимеров. Анализ данных ММР получаемых полимеров позволяет выделить вклад отдельных групп активных центров (АЦ) в формирование молекулярно-массового распределения полимера. Следует отметить, что к началу этой работы в литературе было опубликовано много работ, в которых представлены данные о молекулярной

структуре полиэтилена и полипропилена, полученных на различных вариантах нанесенных титан-магниевого катализаторов (ТМК), отличающихся составом и способом приготовления. Однако, каждая из этих работ выполнена на различных вариантах ТМК и при различных условиях полимеризации. Эти данные использованы, в основном, для охарактеризования отдельных катализаторов, что затрудняет обобщение этих данных и выявление возможных закономерностей.

Полученные в наших работах данные о молекулярно-массовых характеристиках полиолефинов, образующихся на катализаторах различного состава и при различных условиях полимеризации, позволили оценить константы скоростей различных реакций переноса цепи и вклад отдельных групп активных центров полицентровых катализаторов в формирование молекулярно-массового распределения получаемых полимеров.

Важной особенностью настоящей работы является рассмотрение с общих позиций молекулярной структуры наиболее важных и востребованных трех групп полиолефинов:

(1) Полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефинами, получаемых на нанесенных полицентровых катализаторах различного состава при целенаправленном выборе условий полимеризации;

(2) Полипропилена с различной изотактичностью и различными молекулярно-массовыми характеристиками, получаемого на полицентровых титан-магниевого катализаторах различного состава;

(3) Сравнительно малоизученного полимера - полигексена, получаемого на стереоспецифическом титан-магниевого катализаторе (ТМК).

Связь работы с крупными научными программами. Диссертационная работа выполнена в ФГБУН «Федеральном исследовательском центре «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН). В основу диссертации положены результаты исследований по следующим научно-исследовательским программам ИК СО РАН:

- **Проект V.36.6.11** «Разработка новых нанесенных катализаторов с контролируемым составом активного компонента и оптимальной морфологией и синтез на этой основе новых марок полиолефинов с различной молекулярной структурой и морфологией».

- **Проект V.46.2.5.** «Разработка методов получения новых перспективных марок полиолефинов с регулируемой молекулярной структурой и заданными свойствами с использованием новых модификаций нанесенных полицентровых катализаторов»

- **Проект V.44.2.1.** «Исследование структуры и состава новых модификаций нанесенных и гомогенных катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов и механизма полимеризации с использованием физических и специальных кинетических методов. Разработка на этой основе новых типов нанесенных

моноцентровых и полицентровых катализаторов с контролируемыми кинетическими характеристиками»

• **Проект № 0303-2017-0009** "Контролируемый синтез полиолефиновых полимерных материалов с использованием новых каталитических систем"

Целью работы являются:

1) Установление молекулярной структуры полиолефинов (полиэтилена – ПЭ, полипропилена – ПП и полигексена - ПГ), получаемых на современных нанесенных полицентровых катализаторах различного состава при различных условиях полимеризации, и выявление связи между составом этих катализаторов, условиями полимеризации и молекулярной структурой получаемых полимеров.

2) Выявление реакций ограничения роста и переноса цепи, определяющих молекулярную массу и ММР полимеров при различных условиях полимеризации на этих катализаторах, оценка констант скоростей этих реакций и вклада отдельных реакций переноса в величины молекулярной массы и ММР полимеров с учетом полицентрового характера используемых нанесенных катализаторов.

В соответствии с поставленными целями в работе решались следующие **задачи**:

1) Определение количества групп активных центров, на которых образуются полимеры с различной молекулярной массой на полицентровых ТМК различного состава и ванадий-магниевых катализаторах (ВМК) путем разложения кривых ММР на компоненты Флори, соответствующие ММР полимеров, образующихся на одноцентровых катализаторах. Совместный анализ данных о влиянии состава катализаторов и условий полимеризации на ММР получающихся на них полимеров для оценки вклада в ММР отдельных реакций роста и переноса цепи при полимеризации этилена на ТМК;

2) Установление молекулярной структуры ПЭ, получаемого на ТМК различного состава при различных условиях полимеризации и кинетических характеристик реакций переноса цепи, рассчитанных на основе этих данных;

3) Анализ молекулярной структуры сополимеров этилена с α -олефинами, полученных на нанесенных катализаторах различного состава, с использованием современных методов анализа – термического (методом ДСК) и растворного фракционирования с последующим анализом выделенных фракций методами ДСК, ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии для формулирования подходов к целенаправленному регулированию молекулярной структуры и свойств сополимеров;

4) Определение молекулярной структуры ПЭ, получаемого на гомогенных катализаторах, содержащих комплексы Fe(II), Co(II), V(III) и Cr(III) с бис(имино)пиридильными лигандами и бис(иминные) комплексы Ni(II), для выбора наиболее перспективных комплексов для последующего приготовления и исследования нанесенных катализаторов. Установление

молекулярной структуры ПЭ, получаемого на нанесенных катализаторах, содержащих бис(имино)пиридинные комплексы Fe(II) и бис(иминные) комплексы Ni(II), и бикомпонентных нанесенных катализаторов, содержащих два варианта активных комплексов, для выявления возможностей регулирования ММР и распределения разветвлений в получаемых полимерах;

5) Выявление характера влияния состава ТМК на содержание активных центров с различной изоспецифичностью при полимеризации пропилена путем разделения полипропилена на фракции методом р-TREF на отдельные фракции с различной изотактичностью. Определение молекулярно-массовых и термофизических характеристик выделенных отдельных фракций ПП и установление связи между распределением активных центров по изоспецифичности в этих полицентровых катализаторах и распределением этих центров по способности производить полимер с различной молекулярной массой;

6) Исследование влияния состава ТМК и условий полимеризации гексена-1 на активность катализатора и молекулярную структуру получаемого полигексена. Определение кинетических характеристик реакций переноса цепи при полимеризации гексена-1. Выявление возможностей регулирования молекулярно-массовых характеристик и изотактичности получаемого полигексена за счет варьирования состава каталитической системы и условий полимеризации и определение возможных областей применения полигексена с различными молекулярно-массовыми характеристиками.

Важным условием для решения поставленных задач является возможность использования в рамках единого исследования широкого набора высокоэффективных нанесенных катализаторов различного состава, разработанных в лаборатории каталитической полимеризации Института катализа СО РАН:

(1) Нанесенные на $MgCl_2$ катализаторы различного состава для полимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами, в частности, титан-магниевые катализаторы (ТМК) состава $TiCl_4/MgCl_2 \times nM$ (M-модификатор) и ванадий-магниевые катализаторы (ВМК) состава $VCl_4/MgCl_2 \times nM$.

(2) Нанесенные на $MgCl_2$ титан-магниевые катализаторы состава $TiCl_4/MgCl_2 \times nID$ (ID – стереорегулирующее электронодонорное соединение) для стереоспецифической полимеризации пропилена и высших α -олефинов.

(3) Нанесенные катализаторы для полимеризации этилена, содержащие бис(имино)пиридинные комплексы Fe(II) и бис(иминные) комплексы Ni(II), закрепленные на поверхности силикагеля.

Использование этих катализаторов при целенаправленном варьировании условий полимеризации позволило получить широкий спектр полимеров, необходимых для решения поставленных в работе задач.

Научная новизна

На основе обобщения и критического анализа полученных новых экспериментальных данных и соответствующих литературных источников выявлены закономерности формирования молекулярной структуры различных полиолефинов (полиэтилена, сополимеров этилена с α -олефинами, полипропилена и полигексена), полученных при использовании широкого круга нанесенных полицентровых катализаторов различного состава и при варьировании условий полимеризации. Эти данные послужили основой для: а) обоснования факторов, определяющих молекулярно-массовое распределение полиолефинов, получаемых на нанесенных полицентровых катализаторах различного состава при различных условиях полимеризации и определяющих кинетические характеристики реакций ограничения роста полимерной цепи; б) выявления условий, в которых проявляется неоднородность активных центров в реакциях ограничения роста полимерной цепи; в) обоснования вероятных структур активных центров и механизма ряда реакций ограничения роста полимерной цепи; г) выявления новых подходов к получению гомополиэтилена и разветвленного полиэтилена с регулируемым ММР и распределением разветвлений; д) обоснования причин существенных различий в кинетике полимеризации гексена-1 и пропилена и молекулярно-массовых характеристик получаемых полимеров.

Практическая значимость работы.

В диссертационной работе сформулированы подходы к регулированию молекулярной структуры полиэтилена, полипропилена и высших поли- α -олефинов, приведены примеры совместного анализа кинетики полимеризации и молекулярной структуры полиолефинов, определено распределение активных центров в полицентровых катализаторах с учетом различных условий полимеризации. Эти данные могут быть использованы при разработке новых марок полиолефинов и определения оптимальных условий их получения. Предложены методы получения перспективных марок полиэтилена и полигексена с регулируемой молекулярной структурой для различных областей применения.

Методология и методы исследования: Для исследования молекулярной структуры, термофизических и физико-механических характеристик получаемых полиолефинов в работе использован широкий набор современных методов анализа полимеров (высокотемпературная гель-хроматография, автоматизированное препаративное фракционирование по молекулярной массе и композиционной неоднородности, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопия, термическое фракционирование, динамический-механический анализ, математический анализ ММР методом разложения на компоненты Флори).

Для выявления реакций ограничения роста и переноса цепи, определяющих молекулярную массу и ММР полимеров при различных

условиях полимеризации на катализаторах различного состава, оценка констант скоростей этих реакций и вклада отдельных реакций переноса делалась на основании данных о степени полимеризации полученных полимеров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование двух факторов, определяющих ММР полиолефинов, получаемых на нанесенных полицентровых катализаторах: (а) состав и строение активных центров, образующихся при приготовлении катализаторов; (б) состав реакционной среды, компоненты которой взаимодействуют с активными центрами, что может приводить к изменению распределения и реакционной способности этих центров в реакциях роста и переноса полимерной цепи.

2. Неоднородность активных центров ТМК в ряде реакций ограничения роста полимерной цепи: (1) перенос цепи с $AlEt_3$ при гомополимеризации этилена и гексена-1, который происходит, преимущественно, на активных центрах, производящих низкомолекулярный полимер; (2) реакции переноса цепи с водородом и участием α -олефина при сополимеризации этилена с α -олефинами, гомополимеризации пропилена и гексена-1, которые протекают с большей эффективностью на активных центрах, производящих высокомолекулярный полимер.

3. Концепция о влиянии конкурентной адсорбции $AlEt_3$ и этилена на активных центрах ТМК, которая объясняет зависимость числа действующих активных центров от условий полимеризации и определяет многие кинетические особенности полимеризации олефинов на ТМК.

4. Установление возможности получения гомополиэтилена и разветвленного полиэтилена с регулируемым молекулярно-массовым распределением и распределением разветвлений при использовании нанесенных монокомпонентных и бикомпонентных катализаторов, содержащих бис(имино)пиридильные комплексы Fe (II) и бис(иминные) комплексы Ni (II), закрепленные на носителе – модифицированном силикагеле, содержащем Льюисовские кислотные центры.

5. Установление связи между составом ТМК и содержанием отдельных фракций полипропилена с различной изотактичностью, образующихся на активных центрах ТМК, имеющих различную изоспецифичность. Обоснование на основе этих данных возможных структур активных центров, имеющих различную изоспецифичность, образующихся в ТМК различного состава. Установление общей для ТМК различного состава связи между изотактичностью отдельных фракций ПП и их молекулярной массой.

6. Обоснование двух основных факторов, определяющих существенные различия в кинетике полимеризации гексена-1 и пропилена на ТМК одинакового состава и молекулярно-массовых характеристиках получаемых полимеров: (1) различное состояние реакционной среды – гомогенная среда при полимеризации гексена-1 с образованием раствора полигексена в гептане

и гетерогенная среда при полимеризации пропилена с образованием твердых частиц полипропилена, содержащих в объеме микрочастицы катализатора; (2) повышенное содержание в случае полимеризации гексена-1, по сравнению с полимеризацией пропилена, временно неактивных центров, образующихся в результате 2,1 – присоединения α -олефина в растущую полимерную цепь

7. Выявление условий, позволяющих регулировать в широких пределах молекулярно-массовые характеристики и изотактичность полигексена и возможность целенаправленного получения полигексена с требуемой молекулярной структурой для применения этого полимера в различных областях техники.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 338 страницах, состоит из введения, четырех глав и приложения с описанием методик эксперимента. Диссертация содержит 89 рисунков, 78 таблиц, 9 схем и 291 библиографическую ссылку.

Личный вклад автора заключается в выборе темы и методов проведения экспериментальной работы, планировании и разработке новых экспериментальных методик, участие в выполнении экспериментов по фракционированию полимеров и анализу полимеров и выделенных из них фракций методом ГПХ и ДСК, обработке полученных данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций. К личному вкладу автора относится также подготовка специалистов, участвовавших в исследованиях, в том числе студентов и аспиранта, обучавшихся и выполнявших научную работу под руководством автора. В тексте диссертации частично используются результаты, представленные в кандидатской диссертации и дипломных работах, выполненных под руководством диссертанта.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликован 1 патент и 26 печатных работ, индексируемых в РИНЦ, в том числе 1 глава в монографии и 1 обзор, из них 22 статьи опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science (3 статьи в журналах, входящих в Q1, 12 статей в журналах, входящих в Q2)

Основные результаты работы докладывались на Российских и международных конференциях: Asian Polyolefin Workshop 2011, 2013, 2017, 2021, Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» 2011, 2014, 2017, 2021, International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions 2019, Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization 2010, 2016, 2019, World Polyolefin Congress 2015, International Conference on Polyolefin Characterization 2008, 2014.

Соответствие специальности.

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности **1.4.14 «Кинетика и катализ»** по следующим пунктам:

п. 2. Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования;

п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности»,

Соответствие содержания диссертационной работы специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ», по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в профильных журналах и участием в научных конференциях по каталитической тематике.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Результаты работы, полученные для отдельных групп полиолефинов, представлены в главах 1 и 2 (полиэтилен), главе 3 (полипропилен) и главе 4 (полигексен). В этих же главах представлен ряд результатов, общих для разных групп полиолефинов.

Глава 1. Молекулярная структура полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефинами, получаемых на нанесенных катализаторах Циглера-Натта

1.1. Гомополимеризация этилена на нанесенных титан- и ванадий-магниевого катализаторах и молекулярная структура получаемого полиэтилена

В этом разделе представлены данные, полученные при исследовании неоднородности активных центров нанесенных катализаторов Циглера-Натта в гомополимеризации этилена, а также результаты изучения молекулярной структуры полиэтилена, получаемого на катализаторах в условиях, позволивших получить новые данные о реакциях переноса и роста полимерной цепи при полимеризации этилена на ТМК.

С использованием метода разложения на компоненты Флори кривых ММР полимеров, полученных на полицентровых ТМК и ВМК различного состава, выявлен характер влияния состава этих катализаторов на неоднородность активных центров [1,2]. В зависимости от метода приготовления ТМК и состава этих катализаторов показано, что нанесенные ТМК содержат 3-4 группы активных центров, в отличие от массивного катализатора на основе $TiCl_3$ и нанесенных ВМК, которые содержат 5 групп активных центров (рисунок 1). На примере катализаторов $TiCl_3$ и нанесенных

ВМК показано также, что при одинаковом числе компонент Флори (числе групп активных центров) возможно образование полимеров с различной полидисперсностью (величинами M_w/M_n) за счет различия в реакционной способности отдельных типов активных центров.

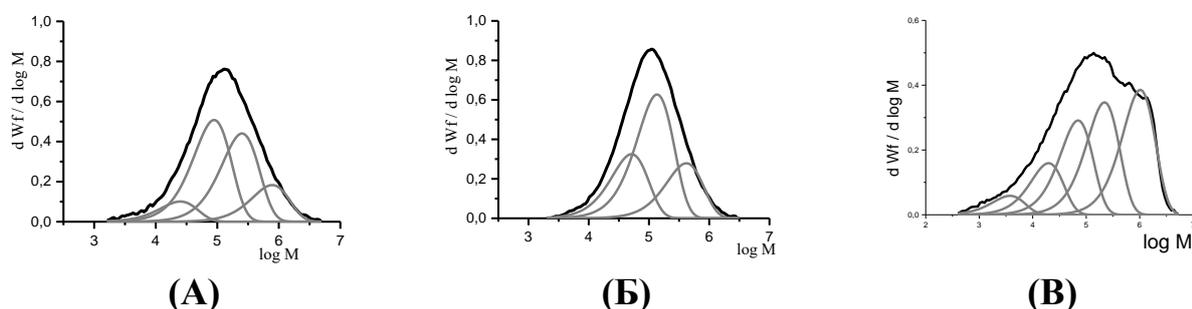


Рисунок 1. Разложение на компоненты Флори кривых ММР полиэтилена, полученного на катализаторах различного состава: (А) – ТМК (3 % Ti), (Б) – ТМК (0.07 % Ti), (В) – ВМК (3.2 % V),

Необходимо отметить, что неоднородность активных центров, проявляющаяся в полидисперсности полимеров (величине M_w/M_n), может зависеть также от состава реакционной среды в случае, когда компоненты реакционной среды взаимодействуют, преимущественно, с отдельными группами активных центров. В частности, как будет показано ниже, образование временно неактивных центров при взаимодействии $AlEt_3$ с активными центрами, производящими низкомолекулярный полимер приводит к уширению ММР полиэтилена и полигексена. В то же время, в случае сополимеризации этилена с α -олефинами, полимеризации пропилена и гексена-1 преимущественное взаимодействие водорода с активными центрами, производящими высокомолекулярный полиэтилен, приводит к сужению ММР. Можно также отметить, что в случае полимеризации пропилена на таком же титан-магниевом катализаторе, который использовался при полимеризации этилена, введение в полимеризацию стереорегулирующего электронодонорного соединения (внешнего донора) приводит к превращению части нестереоспецифических активных центров, производящих полипропилен с низкой молекулярной массой, в изоспецифические активные центры, производящие полипропилен с более высокой молекулярной массой.

Более полная информация о реакциях переноса цепи, протекающих при полимеризации этилена в отсутствие водорода на ТМК, получена нами в работе [3] при исследовании молекулярно-массовых характеристик полиэтилена, получаемого при различных концентрациях этилена и триэтилалюминия, а также при изменении времени полимеризации (выхода полимера). На рис. 2 представлены данные о влиянии времени полимеризации на молекулярную массу ПЭ, ММР и содержание винильных групп при полимеризации в отсутствие водорода. Предполагается, что

увеличение молекулярной массы ПЭ, сужение ММР и увеличение содержания винильных групп, наблюдаемое в начальный период полимеризации связано с уменьшением концентрации $AlEt_3$ (переносчика цепи) на поверхности катализатора за счет образования слоя полимера, затрудняющего диффузию $AlEt_3$ из объема реактора к поверхности катализатора.

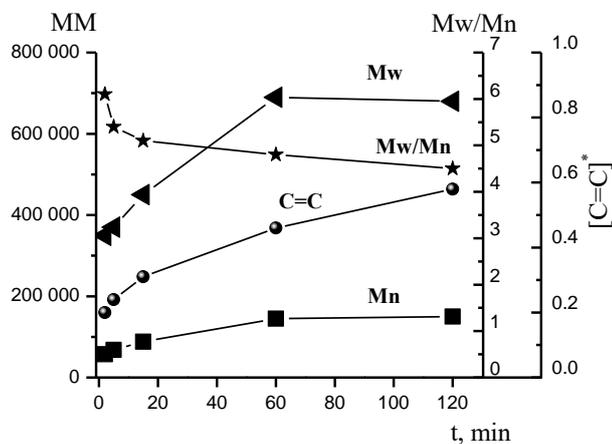


Рисунок 2. Данные о влиянии времени полимеризации на молекулярную массу и полидисперсность (величину Mw/Mn) полиэтилена и количество винильных групп $[C=C]^*$, рассчитанных на одну полимерную цепь (4 бар, $80^\circ C$, $[AlEt_3] = 2.4$ ммоль/л).

Найдено, что в случае полимеризации этилена на ТМК при давлении этилена 4 бар, увеличение концентрации $AlEt_3$ приводит не только к снижению молекулярной массы ПЭ и уменьшению содержания винильных групп, но также к уширению ММР (увеличению соотношения Mw/Mn от 3.6 до 6.2), рис. 3(А)). Разложение кривых ММР на компоненты Флори показывает, что уширение ММР связано с появлением дополнительной низкомолекулярной компоненты Флори. Увеличение давления этилена от 1 до 4 бар при одной и той же концентрации $AlEt_3$ приводит к увеличению молекулярной массы, увеличению содержания винильных групп и заметному сужению ММР (величина Mw/Mn снижается от 11 до 4.8, рис. 3(Б)).

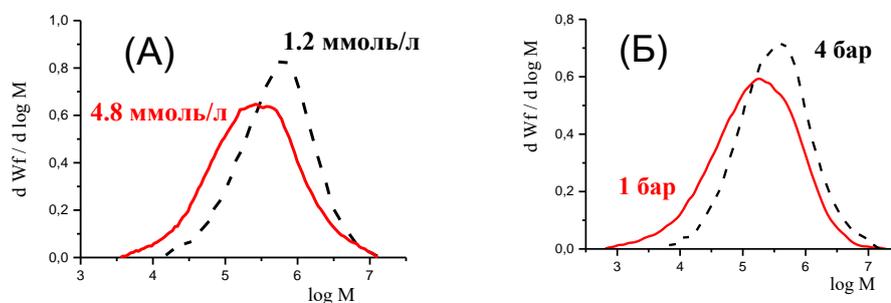
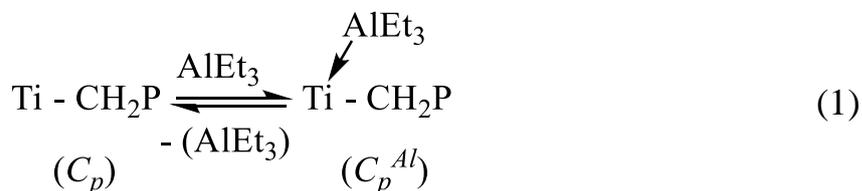


Рисунок 3. Кривые ММР полиэтилена, полученного:
 (А) При различной $[AlEt_3]$ и давлении этилена 4 бар
 (Б) При различном давлении этилена и $[AlEt_3] = 2.4$ ммоль/л.

Полученные данные можно объяснить тем, что в этих условиях на части активных центров (c_p) протекает процесс обратимой адсорбции $AlEt_3$, который приводит к образованию временно неактивных центров (c_p^{Al}). В этих центрах сохраняется связь титан-полимер и реакция роста возобновляется после десорбции $AlEt_3$ (реакция 1).



Этилен может конкурировать с $AlEt_3$ в реакции хемосорбции на ионе титана в активном центре (c_p) и содержание временно неактивных центров (c_p^{Al}) будет снижаться при увеличении концентрации этилена, что приводит к увеличению молекулярной массы и сужению ММР полиэтилена при увеличении давления этилена в реакционной среде (рис. 3(Б)).

Другим направлением реакции с участием центра (c_p^{Al}) является обмен алкильными лигандами в этой структуре, что соответствует реакции переноса полимерной цепи с $AlEt_3$ и регенерации активного центра (c_p), реакция 2:



Представления о возможном влиянии концентрации этилена на число активных центров (c_p) за счет уменьшения содержания временно неактивных центров (c_p^{Al}) использованы нами для объяснения известных в литературе и полученных нами в работе [4] данных о наблюдаемых величинах порядка для скорости полимеризации по этилену, близкой к 2, в случае полимеризации этилена на ТМК при пониженном давлении этилена. Мы использовали четыре модификации ТМК, имеющих различную активность и разную форму кинетических кривых и для всех катализаторов было найдено, что при полимеризации в области давлений этилена 0.5-4 бар порядок скорости полимеризации по этилену имеет величину 1.8-2.1. В ряде работ¹, предполагается, что для реакции роста необходима координация двух

¹ Karol, F. J. Comonomer Effects with High-Activity Titanium-Based and Vanadium-Based Catalysts for Ethylene Polymerization / F. J. Karol, S. C. Kao, K. J. Cann // J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1993. – V. 31. – N. 10. – P. 2541–2553. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311015>; Chien, J. C. Polymerizations of olefins and diolefins catalyzed by monocyclopentadienyltitanium complexes containing a (dimethylamino)ethyl substituent and comparison with ansa-zirconocene systems / J. C. Chien, Z. T. Yu, M. M. Marques, J. C. Flores, M. D. Rausch // J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1998. – V. 36. – N. 2. – P. 319–328 [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19980130\)36:2<319::AID-POLA15>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19980130)36:2<319::AID-POLA15>3.0.CO;2-R).

молекул этилена на активном центре, что является причиной более высокого порядка для скорости реакции роста полимерной цепи по этилену. Однако такое объяснение не согласуется с классическим двухстадийным механизмом Cossee², при котором порядок реакции не превышает единицу.

В работе [4] мы проанализировали полученные нами данные о влиянии давления этилена на молекулярную массу полиэтилена при условии, что реакция роста полимерной цепи имеет первый порядок в соответствии механизмом Cossee для реакции роста.

Нами было показано³, что в отсутствие водорода преобладающей реакцией переноса при полимеризации этилена является перенос с сокатализатором (реакция 2). В этом случае уравнение для степени полимеризации (P_n) может быть написано для этих условий в упрощенной форме (уравнение 1):

$$P_n = \frac{V_p}{V_{tr}^{Al}} = \frac{k_p * C_p * [C_2H_4]}{k_{tr}^{Al} * C_p * [AlEt_3]} = \frac{k_p}{k_{tr}^{Al} * C_p * [AlEt_3]} * [C_2H_4] \quad (1)$$

где V_p - скорость реакции роста; где V_{tr}^{Al} - скорость реакции переноса цепи с алюминийорганическим сокатализатором; K_p — константа скорости реакции роста; C_p - концентрация активных центров; $[C_2H_4]$ и $[AlEt_3]$ - концентрации мономера (этилена) и сокатализатора; K_{tr}^{Al} - константа скорости переноса цепи с $AlEt_3$.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4(A) свидетельствуют о линейной зависимости степени полимеризации от концентрации этилена, что согласуется с первым порядком реакции роста полимерной цепи по этилену в соответствии с механизмом Cossee.

В присутствии водорода, преобладающей реакцией переноса является перенос цепи с водородом. В этом случае уравнение для степени полимеризации (P_n) может быть представлено в упрощенной форме (уравнение 2):

² Cossee, P. On the mechanism of cis–ligand insertion / P. Cossee // Recl. des Trav. Chim. des Pays–Bas. –1966. – Vol. 85, – № 11. – P. 1151–1160. DOI:[10.1002/RECL.19660851109](https://doi.org/10.1002/RECL.19660851109)

³ Echevskaya, L. G. Supported titanium–magnesium catalysts with different titanium content: Kinetic peculiarities at ethylene homopolymerization and copolymerization and molecular weight characteristics of polyethylene / L. G. Echevskaya, M.A. Matsko, T. B. Mikenas, V. E. Nikitin, V. A. Zakharov // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – V. 102. – P. 5436–5442. <https://doi.org/10.1002/app.25060>

$$P_n = \frac{V_p}{V_{tr}^H} = \frac{k_p * C_p * [C_2H_4]}{k_{tr}^H * C_p * [H_2]} = \frac{k_p}{k_{tr}^H} * \frac{[C_2H_4]}{[H_2]} \quad (2)$$

где V_{tr}^H - скорость реакции переноса цепи с водородом; k_{tr}^H - константа скорости переноса цепи с водородом; $[H_2]$ - концентрация водорода.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4(Б), показывают, что в случае полимеризации этилена при постоянном соотношении $[C_2H_4]/[H_2]$ степень полимеризации (P_n) слабо зависит от концентрации этилена, что соответствует уравнению (2) и согласуется с первым порядком реакции роста полимерной цепи по этилену.

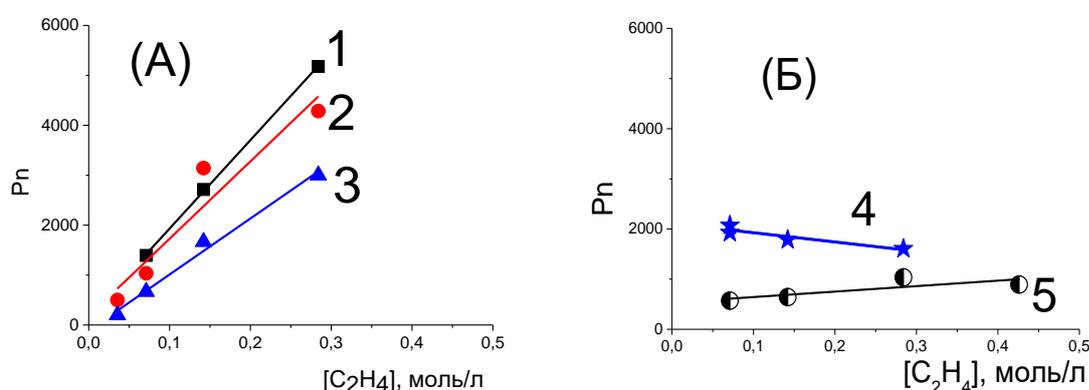


Рисунок 4. Зависимость степени полимеризации от концентрации этилена при полимеризации в отсутствие водорода (А) и в присутствии водорода (Б) на ТМК различного состава с сокатализатором $AlEt_3$: (1) ТМК-2, (2) ТМК -3, (3) ТМК -4, (4) ТМК -1; Сокатализатор $AlEt_3$, (5) ТМК -2; Сокатализатор $AlEt_3$. Опыты в присутствии водорода (Б) проведены при постоянном отношении $[C_2H_4]/[H_2]$.

Таким образом, наблюдаемый более высокий порядок для скорости полимеризации по этилену ($n \approx 2$) в области давлений этилена менее 4 бар связан с увеличением числа активных центров (c_p) при увеличении давления этилена за счет уменьшения числа временно неактивных центров (c_p^{Al}).

В целом, результаты, представленные в этом разделе (рис. 3 и 4), свидетельствуют о том, что при полимеризации этилена на ТМК в отсутствие водорода при низком давлении этилена существенный вклад в молекулярно-массовые характеристики полиэтилена и активность катализатора (скорость полимеризации) вносит процесс образования временно неактивных центров (c_p^{Al}) по реакции 1. Образование этих центров приводит к снижению молекулярной массы полиэтилена, уширению ММР и увеличению наблюдаемого порядка для скорости полимеризации по этилену до 2.

В дальнейшем, в работах А. А. Барабанова⁴, выполненных с использованием метода ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода, получены данные о влиянии концентрации этилена и температуры полимеризации на число активных центров (c_p) при полимеризации этилена на ТМК. Эти результаты согласуются с положением об образовании временно неактивных центров (c_p^{Al}) и подтверждают существенное влияние этого процесса на скорость полимеризации.

По полученным данным о влиянии концентраций $AlEt_3$, этилена и водорода на молекулярную массу полиэтилена рассчитаны отношения констант отдельных реакций переноса цепи к константе скорости [3]. По этим результатам с использованием известной величины константы скорости роста (k_p) рассчитаны константы скоростей реакций переноса цепи с $AlEt_3$ (k_{tr}^{Al}), мономером (k_{tr}^M) и водородом (k_{tr}^H) (таблица 1). Вклад каждой из этих реакций в величину молекулярной массы получаемого полимера зависит не только от величины констант переноса цепи, но и от концентраций переносчиков цепи (т.е. величин скоростей реакций переноса цепи). С учетом этого, по полученным данным о величинах констант скоростей реакций переноса цепи можно рассчитать скорости реакций переноса цепи для различных условий полимеризации и оценить вклад каждой из этих реакций переноса в величину молекулярной массы при различных условиях полимеризации.

Таблица 1. Величины констант скоростей реакций переноса цепи при полимеризации этилена на ТМК с сокатализатором $AlEt_3$ (80° С)

k_{tr}^{Al}/k_p , МОЛЬ ^{0.5} /Л ^{0.5}	k_{tr}^{Al} , Л ^{0.5} / (МОЛЬ ^{0.5} ×С)	k_{tr}^M/k_p	k_{tr}^M , Л/(МОЛЬ × С)	k_{tr}^H/k_p	k_{tr}^H , Л/ (МОЛЬ × С)
$1.6 \cdot 10^{-3}$	19	$2 \cdot 10^{-5}$	0.24	$1.5 \cdot 10^{-2}$	180

⁴ Barabanov, A.A Kinetic Features of Ethylene Polymerization over Titanium–Magnesium Ziegler–Natta Catalysts: Effect of Monomer Concentration on the Number of Active Centers and Propagation Rate Constant / A. A. Barabanov, V. V. Sukulova, M. A. Matsko, V. A. Zakharov // J. of Mol. Catal. A: Chemical. - 2015. - V.396. - P.328 – 334. [DOI: 10.1016/j.molcata.2014.10.011](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.10.011); Sukulova, V. V. Effect of Hydrogen on the Number of Active Centers and the Propagation Rate Constant at Ethylene Polymerization over Titanium–Magnesium Ziegler–Natta Catalysts / V. V. Sukulova, A. A. Barabanov, T. B. Mikenas, M. A. Matsko, V. A. Zakharov // Mol. Catal. - 2018. - V.445. - P. 299 – 306. [DOI: 10.1016/j.mcat.2017.11.017](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.017); Сукулова, В.В. Исследование кинетики полимеризации этилена в присутствии водорода на титан–магниевого катализаторах на основе данных о числе и реакционной способности активных центров / В. В. Сукулова, А. А. Барабанов, Т. Б. Микенас, М. А. Мацько, В. А. Захаров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 2020. - Т. 62. - №1. - С.17–25. [DOI: 10.31857/S230811392001009X](https://doi.org/10.31857/S230811392001009X)

1.2. Молекулярная структура сополимеров этилена с α -олефинами, полученных на нанесенных титан- и ванадий-магниевого катализаторах и кинетические особенности сополимеризации на этих катализаторах

Большинство производимых в настоящее время марок полиэтилена являются сополимерами этилена с α -олефинами. Детальное изучение молекулярной структуры сополимеров этилена с α -олефинами с использованием современных методов анализа – термического (методом ДСК) и растворного фракционирования с последующим анализом выделенных фракций методами ДСК, ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии позволяет сформулировать подходы к целенаправленному регулированию молекулярной структуры и свойств сополимеров. Ниже представлены результаты анализа молекулярной структуры сополимеров этилена с α -олефинами, получаемых на современных нанесенных титан- и ванадий-магниевого катализаторах при различных условиях сополимеризации [5-11].

В работе [9] найдено, что введение сомономера приводит к существенному снижению молекулярной массы получающегося сополимера и сужению ММР (рисунок 5). Это свидетельствует об участии сомономера в качестве эффективного агента переноса цепи. Сужение ММР сополимеров происходит за счет исчезновения высокомолекулярного плеча, присутствующего на кривой ММР исходного гомополимера.

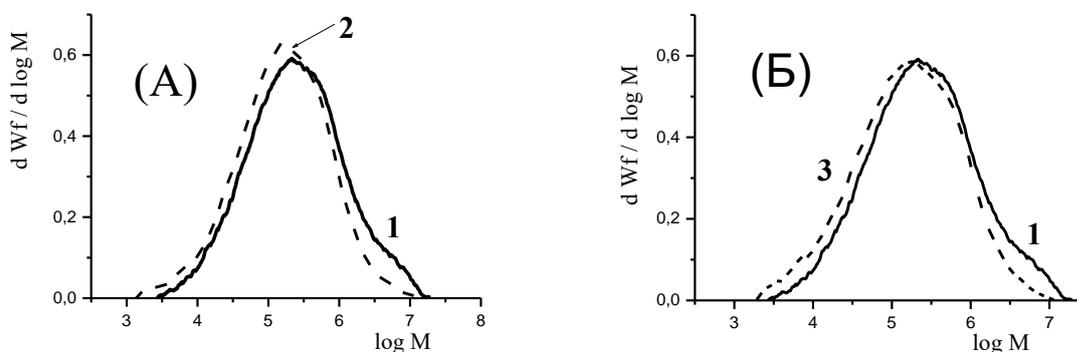


Рисунок 5. Кривые ММР ПЭ (1) и сополимеров этилена с α -олефинами: (А) Сополимер этилена с пропиленом, кривая 2; (Б) Сополимер этилена с гексен-1, кривая 3;

По полученным данным о влиянии концентраций пропилена и гексена-1 на ММ сополимеров рассчитаны константы скоростей реакций переноса цепи с пропиленом (k_{tr}^{Pr}) и гексен-1 (k_{tr}^{Hex}). Найдено, что константа скорости реакций переноса цепи с мономерами увеличивается в ряду мономеров: этилен ($k_{tr}^{Et} = 0.24$ л/(моль \times с)) < гексен-1 ($k_{tr}^{Hex} = 0.5$ л/(моль \times с)) < пропилен ($c = 2$ л/(моль \times с)).

Показано, что при сополимеризации этилена с α -олефинами, при полимеризации пропилена, гексена-1 введение водорода приводит к сужению

молекулярно-массового распределения полимеров за счет повышенной реакционной способности активных центров, производящих в отсутствие водорода высокомолекулярный полимер, в реакции переноса цепи с водородом, в отличие от полимеризации этилена, для которого это сужение ММР не наблюдается (рисунок 6). Таким образом, при наличии разветвлений в растущей полимерной цепи (полипропилен, полигексен, сополимеры этилена с α -олефинами) наблюдается существенная неоднородность АЦ в реакции переноса цепи с водородом

Методом фракционирования сополимеров по ММ с последующим анализом фракций с узким ММР получены данные о распределении разветвлений (рисунок 7) и терминальных двойных связей по молекулярным массам (рисунок 8) в сополимерах, полученных на ТМК.

Видно, что для сополимеров этилена с пропиленом или гексенем-1 характерно повышенное содержание сомономера в низкомолекулярной части полимера, высокомолекулярная часть обеднена сомономером. Для сополимера этилена с пропиленом характерно более однородное распределение разветвлений в сополимере по сравнению с сополимером этилена с гексенем-1.

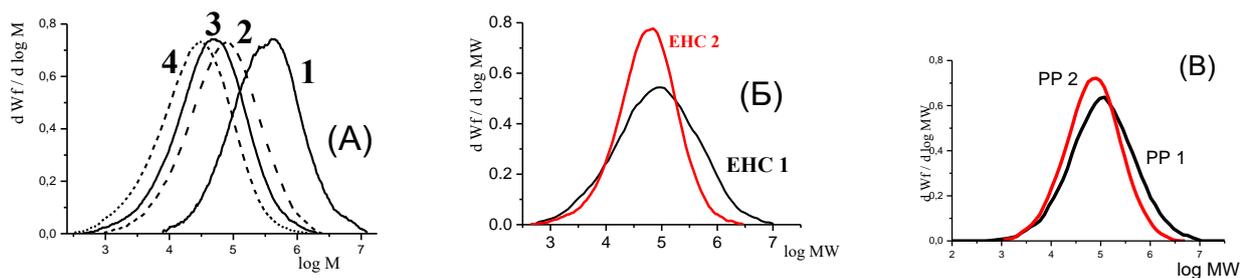


Рисунок 6. (А) Кривые ММР полиэтилена, полученного при различной концентрации водорода: 1 – полимеризация без водорода, 2- полимеризация при 1 бар H_2 , 3- полимеризация при 2 бар H_2 , 4- полимеризация при 4 бар H_2 ; (Б) - Кривые ММР образцов сополимеров этилена с гексенем-1, полученных без водорода (ЕНС1) и в присутствии 0.25 бар H_2 (ЕНС2); (В) - Кривые ММР образцов полипропилена, полученных без водорода (PP1) и в присутствии 2.3 объемных% H_2 (PP2).

Установлена существенная неоднородность в распределении винильных, винилиденовых и *транс*-виниленовых групп в отдельных фракциях сополимеров, отличающихся молекулярной массой (рисунок 7). Винильные двойные связи присутствуют только в низко и среднемолекулярных фракциях полимера, в то время как винилиденовые терминальные связи присутствуют лишь в низкомолекулярных фракциях. Напротив, *транс*-виниленовые группы практически отсутствуют в низко и среднемолекулярных фракциях и присутствуют только в высокомолекулярной части полимера.

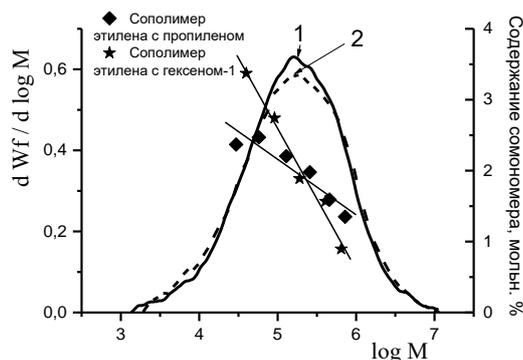


Рисунок 7. Кривые ММР и профиль распределения разветвлений в сополимерах этилена с пропиленом (1) и этилена с гексеном -1 (2) с близким содержанием сомономера, полученных на ТМК.

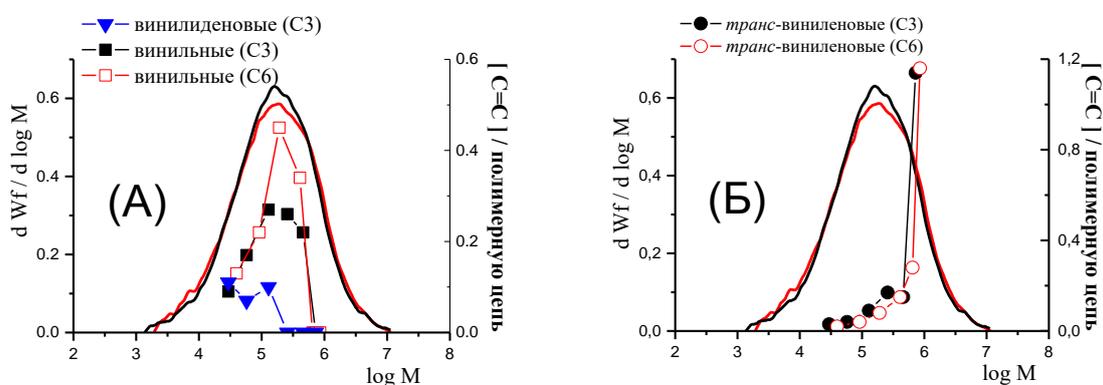


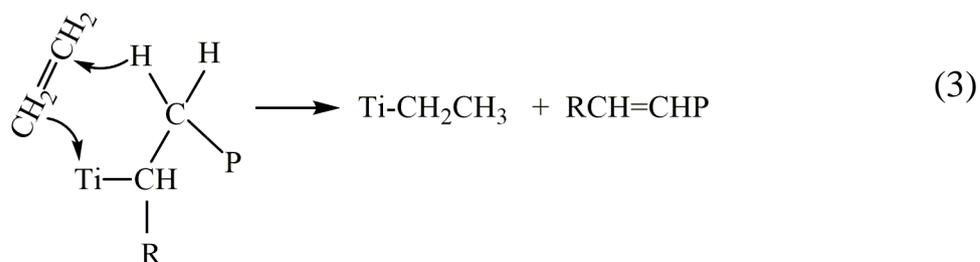
Рисунок 8. Кривые ММР и распределение концевых двойных связей в сополимерах этилена с пропиленом (сплошная линия) и сополимеров этилена с гексеном-1 (прерывистая линия) с близким содержанием сомономера

А – Распределение винильных двойных связей в пересчете на цепь: ■ – Сополимер этиленом с пропиленом, □ – сополимер этилена с гексеном;

▼ – Распределение винилиденовых двойных связей в пересчете на цепь в сополимерах этилена с пропиленом;

В – Распределение транс-виниленовых двойных связей в пересчете на цепь: ● - Сополимер этиленом с пропиленом; ○ - сополимер этилена с гексеном.

На основании данных о влиянии сомономеров на природу и содержание концевых двойных связей (винильных, винилиденовых и *транс*-виниленовых) предполагается, что при сополимеризации, помимо обычной реакции переноса цепи с этиленом, протекает дополнительная реакция переноса цепи с мономером с участием $Ti-CH(R)-CH_2P$ концевой группы, которая образуется после 2,1-внедрения α -олефина в растущую полимерную цепь (реакция 3). Эта реакция приводит к образованию транс-виниленовых групп в сополимере.



Из представленных данных следует, что активные центры ТМК являются неоднородными относительно констант скоростей переноса цепи с α -олефинами. Активные центры, на которых образуется полимер с $\text{MM} > 2 \times 10^5$, имеют повышенную реакционную способность в реакции переноса полимерной цепи с α -олефином, приводящей к образованию концевых транс-виниленовых групп.

Из полученных данных о влиянии водорода [5] на молекулярно- массовое распределение полиэтилена, полипропилена, полигексена-1 и сополимеров этилена с α -олефинами и на распределение транс-виниленовых групп в сополимерах этилена с α -олефинами следует, что сужение ММР при полимеризации α -олефинов и сополимеризации этилена с α -олефинами происходит за счет повышенной реакционной способности в реакции переноса цепи с водородом для активных центров, производящих в отсутствие водорода высокомолекулярный полимер. Это свойство проявляется у этих центров только после 2,1-присоединения α -олефина к растущей полимерной цепи.

С использованием методов растворного (по молекулярной массе, по композиционной однородности) [7] и термического фракционирования (с использованием калориметра ДСК) [6,10] в сочетании с динамическим механическим анализом [11] установлена взаимосвязь молекулярной структуры сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на катализаторах различного типа (нанесенном цирконоценовом катализаторе и катализаторах Циглера-Натта (титан- и ванадий-магниевых катализаторах)), с их физико – механическими свойствами. Показано, что полученные сополимеры различаются по композиционной неоднородности и молекулярно-массовым характеристикам. Показано, что сополимеры с широким, бимодальным ММР (M_w/M_n в интервале 22-26), полученные с использованием ВМК, имеют однородный профиль распределения КЦР в зависимости от ММ. Между тем, сополимеры с более узким ММР, полученные с использованием ТМК (M_w/M_n в интервале 4.0-4.7), характеризуются неравномерным распределением КЦР, основная часть разветвлений сконцентрирована в низкомолекулярной части. Нанесенный цирконоценовый катализатор позволяет получать сополимеры с наиболее узким ММР (M_w/M_n в интервале 2.4-2.8) и более равномерным распределением КЦР в зависимости от ММ.

Показано, что распределение КЦР оказывает существенное влияние на формирование и структуру кристаллической и аморфной фаз полиэтилена.

Гомогенные постметаллоценовые комплексы с полидентатными азотсодержащими лигандами на основе Fe (II), Co (II), V (III), Cr (III) и Ni (II) позволяют регулировать молекулярную структуру (молекулярную массу, ММР, разветвленность) получаемого полиэтилена в широких пределах. Они могут быть использованы для получения ряда специальных марок (низкомолекулярного линейного ПЭ, высокоразветвленного полиэтилена (в том числе сверхвысокомолекулярного)). По результатам анализа каталитических свойств и молекулярной структуры получающегося полиэтилена выбраны наиболее перспективные комплексы Fe (II) и Ni (II) для закрепления на поверхности носителя – силикагеля.

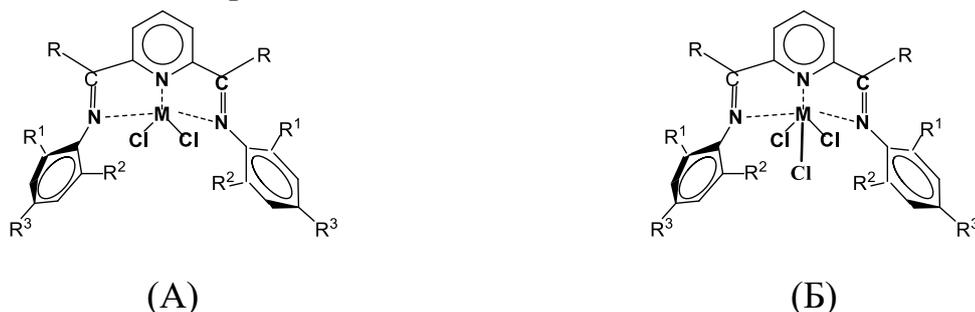


Рисунок 9. Структура бис(имино)пиридинных комплексов переходных металлов, использованных в работе

((А) - $M=Fe(II)$ или $Co(II)$, $R=Me$, $R^1, R^2, R^3 = H, Me, Et, t-Bu, i-Pr$);
 (Б) - $V(III)$, $R^1, R^2, R^3 = H, Me, Et$; $Cr(III)$ $R^1, R^2, R^3 = Me$).

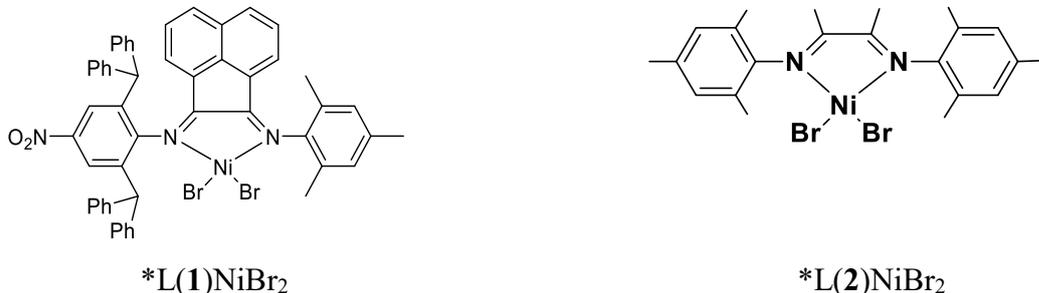


Рисунок 10. Структура бис(иминных) комплексов $*L Ni Br_2$, использованных в этом разделе

2.2. Полимеризация этилена на нанесенных катализаторах на основе бис(имино)пиридинных комплексов Fe(II) и бис(иминных) комплексов Ni(II) и молекулярная структура получаемых полимеров

В настоящее время силикагель широко используется в промышленности в качестве носителя для катализаторов различного типа (хромсодержащих, титан-магниевого, металлоценового) в процессах газовой полимеризации этилена. В работе⁵ был предложен метод модификации поверхности

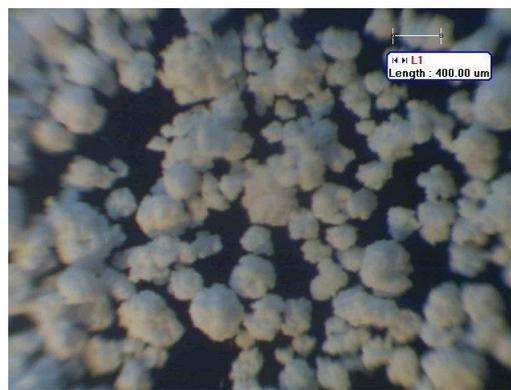
⁵ Панченко, В. Н. Исследование методом ИК-спектроскопии силикагеля, модифицированного триэтилалюминием в различных условиях / В. Н. Панченко, Н. В.

силикагеля обработкой силикагеля триалкилом алюминия (AlEt_3) с последующим разложением поверхностных алюминийорганических соединений (АОС) кислородом или парами воды и прокалкой в вакууме при 700°C . При этом на поверхности силикагеля образуются соединения алюминия в оксидной форме. Такой носитель ($\text{SiO}_2(\text{Al})$) содержит на поверхности Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) различной силы, на которых закрепляются комплексы LFeCl_2 в значительном количестве (до 0.8 вес.% Fe). При нанесении комплексов LFeCl_2 на носитель $\text{SiO}_2(\text{Al})$ комплекс железа прочно закрепляется на их поверхности и не десорбируется в процессе полимеризации, обеспечивая образование полимера с хорошей морфологией, соответствующей морфологии носителя - силикагеля (Рисунок 11).

Получены данные [17] о влиянии условий полимеризации (температуры, давления этилена, водорода) на молекулярную массу и ММР полиэтилена, получаемого на закрепленных бис(имино)пиридинных комплексах железа на поверхности носителя $\text{SiO}_2(\text{Al})$. Показана возможность регулирования в широких пределах молекулярной массы (от 83 до 350 кг/моль) и молекулярно-массового распределения ($M_w/M_n = 6.4 - 17$), при этом на этой каталитической системе получают линейные полимеры даже в присутствии сомономера – гексена-1.



(А)



(Б)

Рисунок 11. Микрофотографии (А) исходного SiO_2 (Тд 700°C) и полимера, полученного на катализаторе $\text{Me}_2\text{LFeCl}_2/\text{SiO}_2(\text{Al})$; (Б)

Закреплением комплексов $^*\text{LNiBr}_2$ с N,N- α -дииминовыми лигандами с различным составом лиганда $^*\text{L}$ на носителе $\text{SiO}_2(\text{Al})$ получены высокоактивные катализаторы [14,16]. Эти катализаторы позволяют получать разветвленный полиэтилен (РПЭ) с различной молекулярной массой (от 200 до 1800 кг/моль), узким и относительно широким ММР ($M_w/M_n = 2.6 \div 5.9$). В

присутствии нанесенных катализаторов $^*LNiBr_2/SiO_2(Al)$ образуется РПЭ с более высокой молекулярной массой, по сравнению с молекулярной массой РПЭ, получаемого на гомогенных катализаторах *LNiBr_2 .

Установлено, что РПЭ, полученный на нанесенных катализаторах, существенно отличается от РПЭ, полученного на гомогенных катализаторах по типу и содержанию разветвлений. РПЭ, полученный на нанесенных катализаторах, содержит существенно меньше разветвлений (17-18 $CH_3/1000 C$), по сравнению с РПЭ, полученном на гомогенных катализаторах с аналогичным по составу *LNiBr_2 комплексом и содержащим 53-62 $CH_3/1000C$. При этом РПЭ, полученный на нанесенных катализаторах, содержит только метильные разветвления, в отличие от полученного на гомогенных катализаторах РПЭ, который содержит, помимо метильных, широкий набор более длинных разветвлений. Соответственно, РПЭ, полученный в присутствии нанесенных катализаторов, является полукристаллическим порошкообразным полимером со степенью кристалличности 26-28% и температурой плавления 119-120 $^{\circ}C$, в отличие от полученного на исходных гомогенных комплексах *LNiBr_2 РПЭ, который является каучукоподобным полимером со степенью кристалличности 5-8 %.

Получены сравнительные данные о молекулярной структуре, термофизических и физико-механических характеристиках двух образцов РПЭ, синтезированных на нанесенных катализаторах, содержащих комплексы *LNiBr_2 с различной структурой лиганда *L , с данными для промышленного образца ЛПЭНП-МТ, полученного на нанесенном металлоценовом катализаторе при сополимеризации этилена с гексеном -1 и образца ЛПЭНП-ZN, полученного на нанесенном катализаторе Циглера-Натта при сополимеризации этилена с бутеном-1.

Показано, что образец РПЭ-5 с узким ММР ($M_w/M_n = 2.6$) близок по своим физико-механическим характеристикам, оцененным методом ДМА, к образцу ЛПЭНП-МТ. Образец РПЭ-3 с более широким ММР ($M_w/M_n = 5.9$) близок по своим физико-механическим характеристикам к образцу ЛПЭНП-ZN. Таким образом, нанесенные катализаторы, содержащие бисиминные комплексы *LNiBr_2 с различными лигандами *L , перспективны для получения в гомополимеризации этилена (без сомомера) разветвленного полиэтилена низкой плотности, близкого по своим свойствам к образцам ЛПЭНП, получаемым с использованием нанесенных катализаторов Циглера-Натта и металлоценовых катализаторов путем сополимеризации этилена с α -олефинами.

Показана возможность получения различных вариантов бикомпонентных катализаторов путем закрепления комплексов $LFeCl_2$ и *LNiBr_2 на носителе $SiO_2(Al)$ для получения полимеров с широким и бимодальным ММР и регулируемым распределением разветвлений [17]. В частности, получен бикомпонентный катализатор с использованием двух комплексов $LFeCl_2$ с различной структурой лиганда L , которые производят полиэтилен с

различной молекулярной массой. На этом катализаторе при полимеризации этилена в одну стадию получен полимер с широким и бимодальным ММР, рисунок 12.

При использовании нанесенного бикомпонентного катализатора, содержащего комплексы LFeCl_2 и $^*\text{LNiBr}_2$, при гомополимеризации этилена возможно получать разветвленный полиэтилен с широким ММР и преимущественным содержанием метильных разветвлений в высокомолекулярной части, рисунок 13.

Путем закрепления комплекса LFeCl_2 на промышленном окиснохромовом катализаторе ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) получен бикомпонентный катализатор, который производит при сополимеризации этилена с гексеном-1 полиэтилен с широким, бимодальным ММР и преимущественным содержанием бутильных разветвлений в высокомолекулярной части.

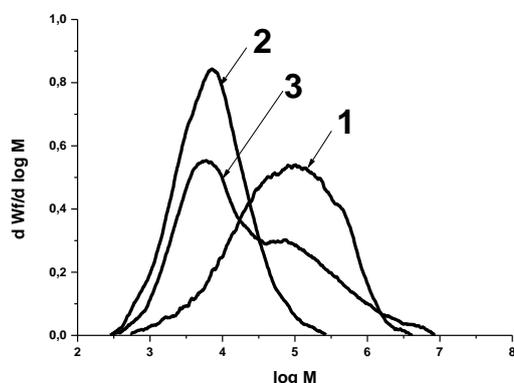


Рисунок 12. Кривые ММР полимеров, полученных на (1) - $\text{Me}_2\text{LFeCl}_2$, (2) - $\text{Cl}_2\text{LFeCl}_2$ и (3) - $[\text{Me}_2\text{LFeCl}_2 + \text{Cl}_2\text{LFeCl}_2]$, нанесенных на $\text{SiO}_2(\text{Al})$

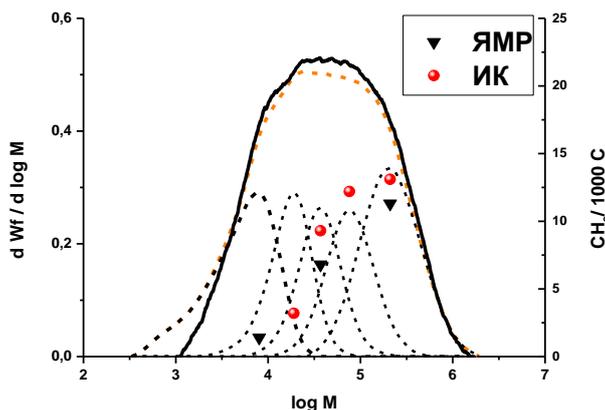


Рисунок 13. Данные о распределении разветвлений во фракциях с различной молекулярной массой для полимера, полученного на нанесенном бикомпонентном катализаторе, содержащем закрепленные комплексы $\text{Cl}_2\text{LFeCl}_2$ и $^*\text{L}(2)\text{NiBr}_2$

Глава 3. Молекулярная структура отдельных фракций полипропилена (ПП), образующихся на активных центрах с различной стереоспецифичностью при полимеризации на полицентровых нанесенных титан-магниевых катализаторах различного состава

В работах⁶ предложен эффективный метод анализа полипропилена элюированием при повышении температуры (в англоязычной литературе Temperature rising elution fractionation (TREF)), который позволяет разделять ПП на отдельные фракции с различной изотактичностью, образующиеся на активных центрах с различной стереоспецифичностью. При этом было показано, что «изотактическая» фракция является неоднородной по стереорегулярности и может включать фракцию с пониженной изотактичностью (содержание изотактических пентад (*mmmm*) <90%), изотактическую фракцию (содержание *mmmm* 90-94%) и высокоизотактическую фракцию (содержание *mmmm* >95%). Нами использован [18-21] метод TREF в препаративном варианте (p-TREF) для получения данных о молекулярной структуре отдельных фракций ПП, образующихся на отдельных группах АЦ в полицентровых катализаторах Циглера-Натта.

С использованием метода препаративного фракционирования p-TREF получены данные о влиянии состава каталитических систем Циглера-Натта на содержание отдельных фракций ПП с различной изотактичностью, которые образуются на активных центрах этих катализаторов, имеющих различную стереоспецифичность [18-21]. Для этого исследования нами был использован широкий набор каталитических систем Циглера-Натта, который включает высокоактивные нанесенные титан-магниевые катализаторы для полимеризации этилена с различным содержанием титана ТМК(0.1%Ti) и ТМК(3.5%Ti), не содержащие в своем составе стереорегулирующие доноры; катализаторы для стереоспецифической полимеризации состава $TiCl_4/MgCl_2 \cdot nID$ (ID – внутренний стереорегулирующий донор – дибутилфталат (ТМК-D) или 9,9-бис(метоксиметил)-9H-флуорен (флуорен), ТМК-F) и традиционный катализатор стереоспецифической полимеризации пропилена – треххлористый титан. Катализатор с пониженным содержанием титана (0.1 %) является удобной модельной системой, которая имеет

⁶ Kioka, M. Tacticity distribution of polypropylene prepared by $MgCl_2$ -supported titanium catalyst / M. Kioka, H. Makio, A. Mizuno, N. Kashiwa // Polym. – 1994. – V. 35. – N. 3. – P. 580–583. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90514-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90514-2)

Xu, T. Temperature Rising Elution Fractionation of Polypropylene produced by Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts / T. Xu, J. X. Feng, S. L. Yang, Y. Q. Yang, X. M. Kong // Eur. Polym. J. – 1998. – V. 34. – N. 3 – 4. – P. 431–434. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00148-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00148-1)

Viville, P. Characterization of the molecular structure of two highly isotactic polypropylenes / P. Viville, D. Daoust, A. M. Jonas, B. Nysten, R. Legras, M. Dupire, J. Michel, G. Debras // Polymer. – 2001. – V. 42. – N. 5. – P. 1953–1967. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00529-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00529-2)

экстремально высокую активность в полимеризации этилена в пересчете на атом титана ($> 30\ 000\ \text{кгПЭ}/(\text{моль}_{\text{Ti}} \times \text{ч} \times \text{бар}_{\text{C}_2\text{H}_4})$) и высокую концентрацию активных центров. Кроме того, после взаимодействия ТМК(0.1%Ti) с триалкилами алюминия, в этом катализаторе образуются только изолированные соединения Ti(III), в отличие от ТМК(3.5%Ti), в котором наблюдаются как изолированные, так и ассоциированные формы соединений Ti^{3+} .

3.1. Данные о распределении отдельных фракций полипропилена с различной изотактичностью для полимеров, полученных на титан-магниевого катализаторах различного состава.

В работе [18] показано, что методом TREF возможно разделить ПП на четыре фракции: “атактическую” ($T_{\text{el}} < 25\ ^\circ\text{C}$); стереоблочную ($T_{\text{el}} = 26-99\ ^\circ\text{C}$; $mmmm < 90\ %$); изотактическую ($T_{\text{el}} = 100-108\ ^\circ\text{C}$; $mmmm = 90-95\ %$); и высокоизотактическую ($T_{\text{el}} > 108\ ^\circ\text{C}$; $mmmm > 95\ %$).

На нанесенных катализаторах ТМК(0.1%Ti) и ТМК(3.5%Ti), не содержащих в своем составе внутренних стереорегулирующих доноров, образуется преимущественно атактический и низкостереорегулярный полипропилен (фракции F1 и F2), рисунок 14. Таким образом, эти катализаторы содержат преимущественно нестереоспецифические активные центры и активные центры с низкой стереоспецифичностью. Высокостереоспецифические активные центры в этих катализаторах отсутствуют (отсутствует фракция F4). При этом максимальное содержание атактической фракции F1 образуется на катализаторе ТМК(0.1%Ti) с пониженным содержанием титана. Выполненные расчеты показали, что в этом катализаторе доля нестереоспецифических активных центров AS составляет 84%. Дополнительная обработка этого катализатора AlEt_3 приводит к уменьшению доли атактической фракции ПП, образующейся на этих центрах и увеличению доли изотактических фракций F2 и F3.

Наиболее резкое изменение стереоспецифичности катализаторов ТМК(0.1%Ti) и ТМК(3.5%Ti) наблюдается при введении в полимеризацию внешнего донора (рисунок 14). При этом резко увеличивается доля изотактической фракции F3 и появляется высокоизотактическая фракция F4 (появляются высокостереоспецифические центры IS3). Полученные результаты показывают, что катализатор ТМК (0.1%Ti) является удобной модельной системой, для которой удалось проследить превращение нестереоспецифических активных центров AS, которые преобладают первоначально в этом катализаторе, в стереоспецифические активные центры IS2 и IS3 при изменении состава реакционной среды.

Катализаторы ТМК-D и ТМК-F, содержащие внутренний донор, при полимеризации в отсутствие внешнего донора, производят полипропилен с низким содержанием атактической фракции F1, высоким содержанием

изотактической фракции F3 и присутствием высокоизотактической фракции F4 (рисунок 15). Более высокая стереоспецифичность катализатора ТМК-F по сравнению с катализатором ТМК-D обеспечивается повышенным содержанием изотактической фракции F3.

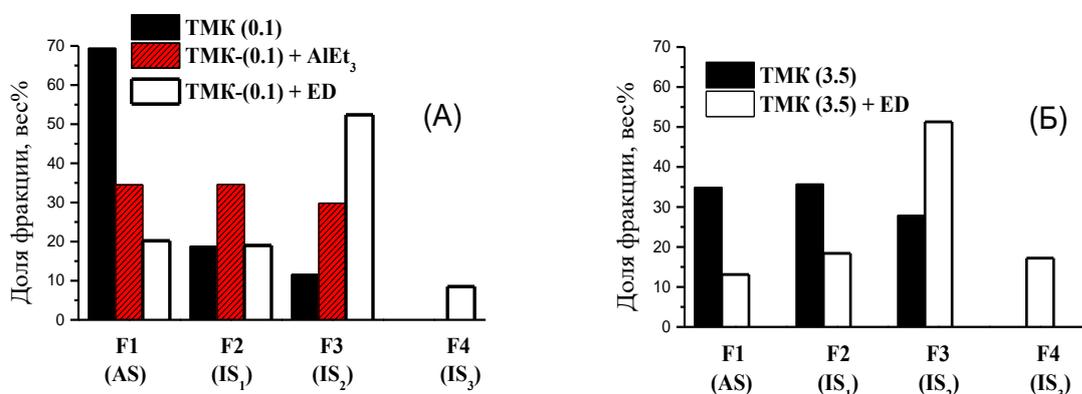


Рисунок 14. Данные о влиянии состава катализаторов без внутреннего донора на распределение по стереорегулярности фракций, выделенных из полученных на них образцов полипропилена: (А) ТМК (0.1%Ti), (Б) - ТМК (3.5%Ti). Сплошная заливка – полимеризация без внешнего донора, штрихованная заливка – ТМК (0.1%Ti) предварительно обработан AlEt₃; нет заливки - полимеризация в присутствии внешнего донора.

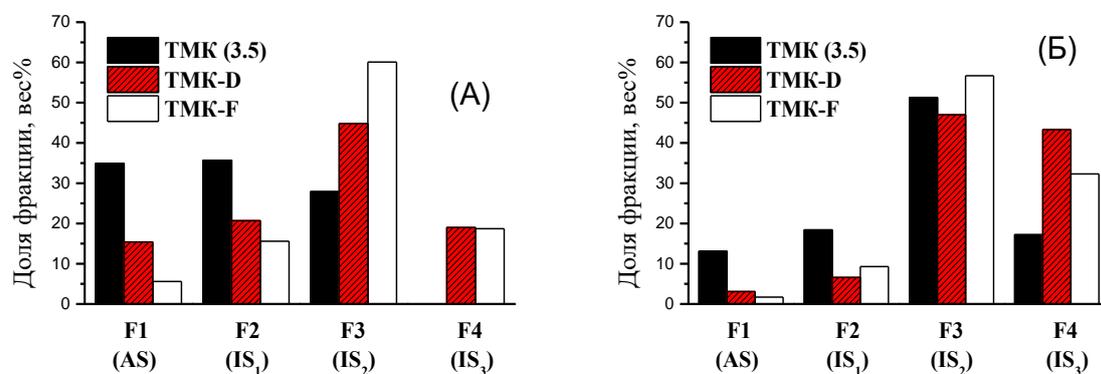


Рисунок 15. Данные о влиянии состава внутреннего донора в катализаторах ТМК-D и ТМК-F в сравнении с катализатором ТМК (3.5%Ti) без внутреннего донора на распределение по стереорегулярности фракций, выделенных из полученных на них образцов полипропилена при полимеризации в отсутствии внешнего донора (А) и в присутствии внешнего донора (Б): сплошная заливка - ТМК (3.5%Ti), штрихованная заливка - ТМК -D, нет заливки - ТМК F.

Введение внешнего донора при полимеризации на катализаторах ТМК-D и ТМК-F приводит к заметному снижению содержания фракций с низкой стереорегулярностью (F1 и F2) и заметному увеличению содержания высокоизотактической фракции F4. Из этих данных следует, что влияние внешнего донора на распределение фракций ПП с изотактичностью связано, вероятно, с превращением активных центров с низкой стереоспецифичностью (AS и IS1) в высокостереоспецифические центры IS3.

На основании полученных данных представлены две схемы образования и трансформации активных центров с различной стереоспецифичностью в нанесенных ТМК различного состава. Схема (1) (рисунок 16) включает в качестве ключевой структуры алкилированное моноядерное соединение Ti^{3+} , закрепленное на боковой грани (110) носителя $MgCl_2$, которое выступает в качестве нестереоспецифического активного центра AS. Адсорбция алюминийорганического соединения (АОС), внутреннего или внешнего донора на двух соседних координационно-ненасыщенных ионах магния, находящихся во второй координационной сфере иона Ti , приводит к образованию четырех новых структур, выступающих в качестве активных центров IS1, IS2 и IS3 с различной стереоспецифичностью. Схема (2) (рисунок 17) включает в качестве исходной структуры биядерное соединение Ti^{3+} , закрепленное, вероятно, на грани (104) носителя $MgCl_2$. Эта структура выступает в качестве нестереоспецифического активного центра AS. Адсорбция АОС, внутреннего или внешнего донора на одном из ионов титана в биядерном комплексе и координационно ненасыщенном ионе магния, находящимся во второй координационной сфере алкилированного иона Ti^{3+} , приводит к образованию трех новых структур в качестве активных центров IS1, IS2 и IS3 с различной стереоспецифичностью.

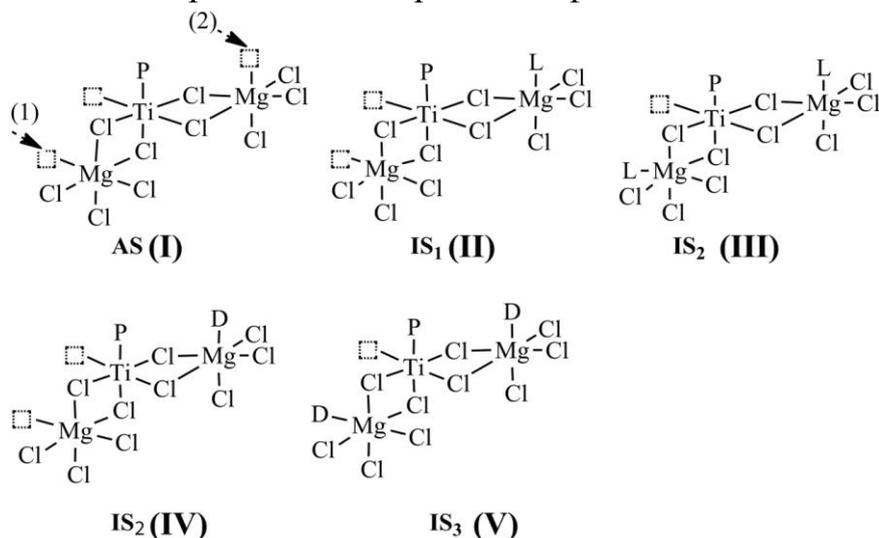


Рисунок 16. Предполагаемые структуры активных центров на грани (110) $MgCl_2$, где L - алюминийорганическое соединение ($AlEt_3$ или $AlEt_2Cl$); D - молекула внешнего донора.

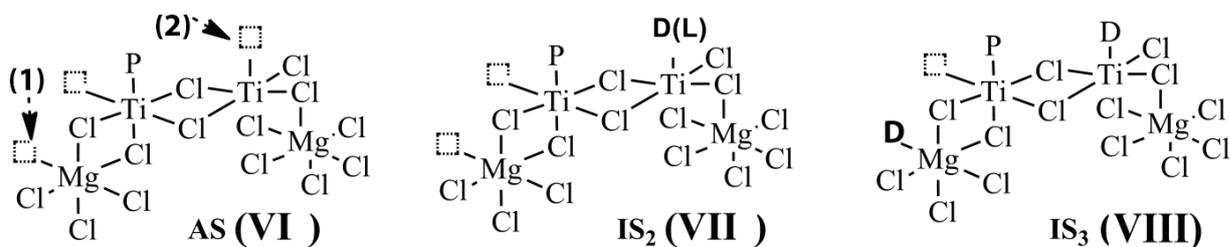


Рисунок 17. Возможные структуры активных центров на грани (104) $MgCl_2$, где L - алюминийорганическое соединение AlR_3 или $AlEt_2Cl$; D - молекула внешнего донора.

3.2. Молекулярная структура отдельных фракций ПП с различной изотактичностью для полимеров, полученных на нанесенных титан-магниевого катализаторах различного состава.

Получены данные о молекулярно – массовых и термофизических характеристиках отдельных фракций ПП с различной изотактичностью, выделенных методом p-TREF из образцов полипропилена, полученных на катализаторах различного состава: нестереоспецифических ТМК(0.1%Ti) и ТМК(3.5%Ti); стереоспецифических катализаторах ТМК-D и ТМК- F, а также массивном катализаторе на основе $TiCl_3$. Во всех случаях получены полимеры при полимеризации в присутствии и в отсутствие внешнего донора (ED).

При исследовании отдельных фракций ПП с различной изотактичностью методом ДСК впервые было показано, что только для этих отдельных фракций F3 и F4 можно точно определить величину температуры плавления (T_m), которая является характеристикой изотактичности этих фракций, в отличие от исходного ПП, для которого кривая ДСК имеет сложный характер и включает широкую область величин T_m . На основании данных о величинах T_m для отдельных фракций всех образцов ПП, полученных на ТМК различного состава, установлена единая общая зависимость увеличения значений T_m в ряду фракций $F2 < F3 < F4$, рисунок 18.

Молекулярная масса отдельных фракций ПП с различной стереорегулярностью, выделенных из образцов ПП, полученных на всех изученных катализаторах, увеличивается в ряду $F1 \approx F2 < F3 < F4$ (рисунок 19(A)). Найдено, что фракции полипропилена F2, F3 и F4 во всех случаях имеют узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 2-3$) (рисунок 19(Б)). Этот результат является дополнительным подтверждением того, что фракции F3 и F4 образуются преимущественно на одном типе активных центров. Показано, что причиной заметного увеличения молекулярной массы полимера в ряду фракций $F2 < F3 < F4$, образующихся на активных центрах IS1, IS2 и IS3 катализаторов ТМК-D и ТМК-F, является суммарный эффект увеличения величин констант скорости роста (k_p^i) в ряду этих активных

центров с одновременным уменьшением величин констант скорости реакции переноса цепи с водородом ($k_{tr(H)}$) в ряду этих же центров.

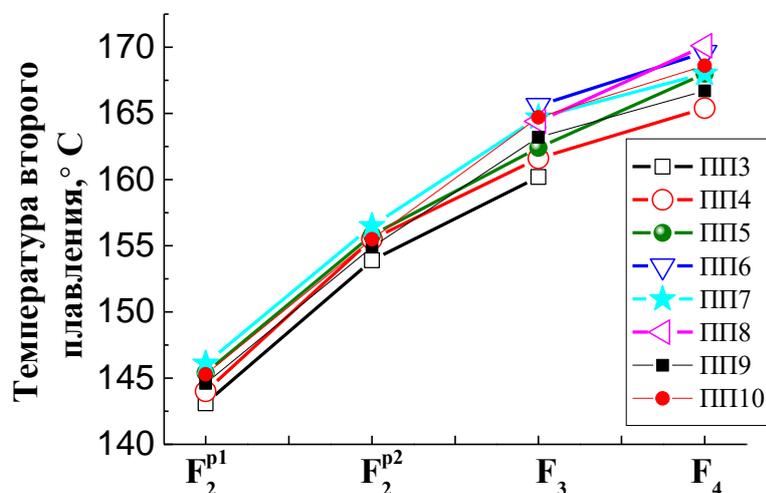


Рисунок 18. Значения максимумов пиков температур плавления (T_{m2}) фракций F2-F4, выделенных из образцов полипропилена, полученных на ТМК (3.5%Ti), образцы ПП3 и ПП4; ТМК-D (ПП5-ПП6), ТМК-F (ПП7-ПП8) и $TiCl_3$ (ПП9-ПП10). Образцы ПП 3, ПП5, ПП7 и ПП9 получены при полимеризации пропилена без добавления внешнего донора; ПП4, ПП6, ПП8 и ПП10 в присутствии внешнего донора.

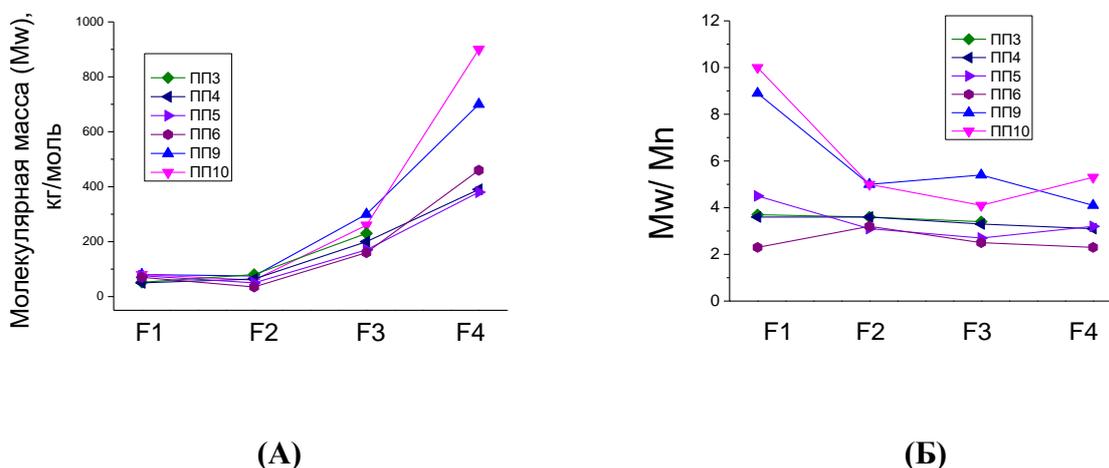


Рисунок 19. (А) Молекулярные массы M_w фракций, выделенных из образцов ПП3-ПП10, полученных на ТМК (3.5%Ti), образцы ПП3 и ПП4, ТМК-D (ПП5-ПП6), ТМК-F (ПП7-ПП8) и $TiCl_3$ (ПП9-ПП10); (Б) Значения полидисперсности (M_w/M_n) фракций, выделенных из образцов ПП3-ПП10. Опыты ПП1, ПП3, ПП5, ПП7 и ПП9 проведены без внешнего донора, в опытах ПП2, ПП4, ПП6, ПП8 и ПП10 в полимеризационную среду добавляли внешний донор.

Глава 4. Полимеризация высших α -олефинов на нанесенных титан-магниевых катализаторах и регулирование молекулярной структуры поли- α -олефинов

Полигексен (ПГ) является перспективным полимерным материалом для применения в различных областях техники с учетом возможностей широкого регулирования его молекулярной массы и структуры. Так, сверхвысокомолекулярный полигексен применяется в качестве современных противотурбулентных присадок, снижающих гидродинамическое сопротивление при транспортировке нефти и нефтепродуктов по трубопроводам.

Для синтеза полигексена могут быть использованы каталитические системы различного состава, в том числе титан-магниевые катализаторы Циглера–Натта, современные варианты которых широко применяются в производстве полиэтилена и полипропилена. Нами проведено систематическое исследование кинетики полимеризации гексена-1 на высокоактивном стереоспецифическом ТМК и выявлены наиболее важные факторы и закономерности относительно влияния состава каталитической системы и условий полимеризации на активность катализаторов и молекулярную структуру полигексена, что необходимо для целенаправленного регулирования активности катализаторов, молекулярно-массовых характеристик и изотактичности полигексена.

4.1. Влияние состава каталитической системы и условий полимеризации на активность и молекулярно-массовые характеристики полигексена и высших поли- α -олефинов.

Для полимеризации гексена -1 на высокоактивном титан-магниевом катализаторе состава $TiCl_4/MgCl_2 \times nДБФ$ получены данные о влиянии состава сокатализатора ($Al(i-Bu)_3$ и $AlEt_3$), присутствия при полимеризации внешнего стереорегулирующего донора и водорода, а также температуры полимеризации на активность (выход полимера), молекулярно-массовые характеристики и изотактичность [22-24]. Найдено, что $AlEt_3$ является более эффективным переносчиком цепи при полимеризации гексена-1 и в его присутствии образуется полимер с существенно более низкой молекулярной массой ($M_w = 490$ кг/моль с $AlEt_3$) и более широким ММР ($M_w/M_n = 22$) по сравнению с полигексеном, получаемым с сокатализатором $Al(i-Bu)_3$ ($M_w = 3500$ кг/моль, $M_w/M_n = 4.3$) (данные при $70^\circ C$), рисунок 20.

Особенностью полимеризации гексена-1 на ТМК является исключительно сильное влияние водорода на активность катализатора. При введении водорода в реакционную среду активность ТМК увеличивается в 5–8 раз при полимеризации гексена-1, тогда как при полимеризации пропилена на этом же катализаторе активность повышается только в 2–3 раза. Этот результат, по-видимому, свидетельствует о более высокой вероятности 2,1-

присоединения гексена-1 к растущей полимерной цепи и, соответственно, более высокой доле “спящих” центров в отсутствие водорода при полимеризации гексена-1 по сравнению с полимеризацией пропилена. Обнаружено заметное влияние водорода на изотактичность полигексена. Так, показано, что при различных условиях полимеризации (сокатализаторы AlEt_3 и $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, температура полимеризации 30 и 70 °С) высокая изотактичность полимера (95–97%) достигается при полимеризации гексена-1 на ТМК только в присутствии внешнего донора и водорода.

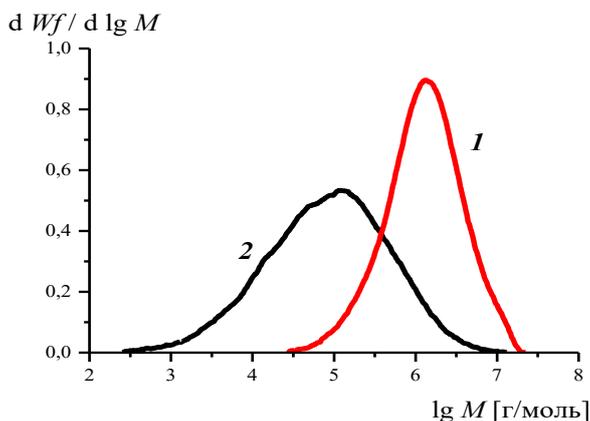


Рисунок 20. Кривые ММР полигексена, полученного на ТМК с сокатализаторами $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (1) и AlEt_3 (2).

При полимеризации гексена-1 присутствие внешнего донора обычно приводит к снижению скорости полимеризации, увеличению молекулярной массы и сужению ММР полимера. При этом количественные значения этого эффекта зависят от состава сокатализатора (AlEt_3 или $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$), присутствия водорода и температуры полимеризации.

В таблице 2 представлены данные о влиянии условий полимеризации на активность катализатора, молекулярную массу, ММР и изотактичность полигексена. Полученные результаты обеспечивают широкую возможность целенаправленного регулирования молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и изотактичности получаемого полигексена при сохранении высокой активности ТМК. В частности, показана возможность получения высокого выхода полигексена при температурах от 30 до 70 °С (до $200 \text{ кг}_{\text{ПГ}} \text{ г}_{\text{Т}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ при концентрации мономера 2 моль/л) и регулирования молекулярной массы полимера от 7×10^4 до 2×10^6 г/моль, молекулярно-массового распределения ($M_w/M_n = 3.7\text{--}33$) и изотактичности (56–97%), таблица 2.

С использованием экспериментальных данных о влиянии концентраций мономера, AlEt_3 и водорода при полимеризации с сокатализаторами AlEt_3 и $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ на молекулярную массу и ММР получаемого полигексена выполнен детальный кинетический анализ реакций переноса полимерной цепи при полимеризации гексена-1 [25,26]. Определены значения отношений констант

скоростей отдельных реакций переноса цепи к константе скорости роста цепи (K_p), которые определяют молекулярную массу получаемого полимера, таблица 3.

Таблица 2. Данные о влиянии условий полимеризации на активность катализатора, молекулярную массу, ММР и изотактичность полигексена

Условия полимеризации: 70 °С, [C₆H₁₂] = 2 моль/л, AlR₃/ED = 10 (мольн.),

№	AlR ₃	[H ₂]	ED	Конверсия, %	Время, мин	$R_p^{1)}$, ГПГ /(Г _{кат} ×мин ×мольС ₆)	M_w , кг/моль	M_w/M_n	П ²⁾ , % (mmmm)
1	AlEt ₃	-	-	47	60	17.3	100	12	70
2		-	+	12	30	3.3	350	17.5	80
3		+	-	53	10	133	72	21	90
4		+	+	68	10	200	170	14	95
5	Al(i-Bu) ₃	-	-	68	30	59	750	6.5	56
6		-	+	20	60	7.4	1900	3.7	-
7		+	-	94	10	300	135	4.7	74
8		+	+	54	10	120	560	6.1	96.5

ED – пропилтримексисилан.

¹⁾- R_p – Средняя скорость полимеризации, рассчитанная с учетом конверсии мономера.

²⁾- Изотактичность полигексена – содержание [mmmm] пентад (по данным ЯМР ¹³C).

Константы скоростей реакций переноса цепи увеличиваются в ряду:

$K_{пер}^m < K_{пер}^{Al(i-Bu)_3} < K_{пер}^{AlEt_3} < K_{пер}^H$, где $K_{пер}^m$ – константа переноса цепи с мономером, $K_{пер}^{AlEt_3}$ – константа переноса цепи с сокатализатором AlEt₃, $K_{пер}^{Al(i-Bu)_3}$ – константа переноса цепи с сокатализатором Al(i-Bu)₃, $K_{пер}^H$ – константа переноса цепи с водородом. С использованием найденных величин констант и концентраций реагентов – переносчиков цепи, участвующих в отдельных реакциях переноса, можно оценить вклад каждой из этих реакций переноса в молекулярную массу полимера при различных условиях полимеризации гексена-1 на титан-магниево катализаторе.

Показана возможность получения полимеров высших α-олефинов (октена-1 и децена-1) с высоким выходом (0.8-1.9 кг / г катализатора). Найдено, что средняя степень полимеризации (Pn) снижается с увеличением количества атомов углерода в α-олефине от 7100 для полигексена до 3950 для полиоктена и 2700 для полидецена. Также наблюдается тенденция к уширению ММР: значения полидисперсности (M_w/M_n) увеличиваются в ряду полигексен, полиоктен, полидецен с в интервале с 4.2 до 5.7.

Таблица 3. Отношения констант скоростей реакций переноса цепи к константе скорости роста при полимеризации гексена-1 на ТМК с сокатализаторами Al(i-Bu)₃ и AlEt₃

$K_{\text{пер}}^m/K_p^{1)}$	$K^{\text{Al(i-Bu)}_3}_{\text{пер}}/K_p^{1)}$	$K^{\text{AlEt}_3}_{\text{пер}}/K_p^{2)}$	$K^{\text{H}}_{\text{пер}}/K_p^{3)}$
1.6×10^{-4}	$\leq 2 \times 10^{-2}$	7×10^{-2}	2.3×10^{-1}

¹⁾- Рассчитано по данным о влиянии концентрации мономера на ММ при полимеризации на ТМК с сокатализатором Al(i-Bu)₃.

²⁾- Рассчитано по данным о влиянии концентрации AlEt₃ на ММ при полимеризации на ТМК с сокатализатором AlEt₃.

³⁾- Рассчитано по данным о влиянии концентрации водорода на ММ при полимеризации на ТМК с сокатализатором Al(i-Bu)₃.

Введение водорода при полимеризации децена-1, как и в случае полимеризации гексена-1 сопровождается существенным (практически в 10 раз) ростом выхода полимера.

4.2. Особенности кинетики полимеризации гексена-1 на каталитической системе TiCl₄/MgCl₂ нДБФ × AlR₃/ED

Одним из важнейших кинетических параметров полимеризации является температура реакции. Нами установлен необычный эффект снижения скорости полимеризации гексена-1 на ТМК при увеличении температуры реакции от 30 до 70 °С для ряда условий полимеризации [24]. В этой работе представлены данные о влиянии температуры реакции на скорость полимеризации гексена-1 и рассчитанные по этим данным значения кажущейся энергии активации (E_k) при варьировании состава сокатализатора (AlEt₃ или Al(i-Bu)₃), а также присутствия или отсутствия водорода при полимеризации. Найдено, что значения E_k варьируются от отрицательных величин (-4.9 кДж/моль), полученных при полимеризации с AlEt₃ в присутствии водорода и при полимеризации с Al(i-Bu)₃ в отсутствие водорода (-2.2 кДж/моль) до «нормального» положительного значения (19.9 кДж/моль), полученного при полимеризации с Al(i-Bu)₃ в присутствии водорода.

Следует отметить, что в случае полимеризации пропилена с сокатализатором ТЭА в присутствии водорода на том же образце ТМК, который использовался при полимеризации гексена-1, скорость полимеризации существенно возрастает при увеличении температуры полимеризации, и величина E_k составляет 45 кДж/моль. Эта величина соответствует литературным данным по полимеризации пропилена и резко отличается от величины E_k , найденной нами при полимеризации гексена-1 в аналогичных условиях (-4.9 кДж/моль).

Мы полагаем, что в этих условиях полученные данные о снижении скорости полимеризации гексена-1 при увеличении температуры полимеризации связаны со снижением числа активных центров. При этом, определяющими факторами для проявления этого эффекта являются состав сокатализатора (AlEt_3) и отсутствие водорода при полимеризации.

Следует отметить, что отличительной особенностью полимеризации гексена-1 от полимеризации пропилена является то, что образующийся полигексен растворим в полимеризационной среде и полимеризация протекает в гомогенной среде (растворе полигексена в гептане). В этом случае концентрация AlEt_3 на поверхности катализатора соответствует его концентрации в растворе. В то же время, при полимеризации пропилена образуются частицы полукристаллического полимера, нерастворимого в гептане и содержащего микрочастицы катализатора. В этом случае концентрация AlEt_3 на поверхности катализатора существенно ниже концентрации AlEt_3 в растворе гептана. Высокая концентрация AlEt_3 на поверхности катализатора при полимеризации гексена-1 может приводить к снижению числа активных центров при повышении температуры полимеризации за счет перевосстановления в активных центрах ионов Ti^{3+} до неактивного состояния Ti^{2+} .

Данные о существенном влиянии водорода на зависимость скорости полимеризации гексена-1 от температуры реакции могут быть связаны с известным явлением образования «спящих» центров при полимеризации α -олефинов на ТМК в отсутствие водорода и возможности их реактивации в присутствии водорода. «Спящие» центры образуются при полимеризации α -олефинов в результате 2,1-присоединения α -олефина к растущей полимерной цепи. Эти центры реактивируются при взаимодействии с водородом, что приводит к увеличению активности при полимеризации пропилена и гексена-1 в присутствии водорода. При этом, как было отмечено выше, в случае полимеризации гексена-1 доля спящих центров, образующихся в отсутствие водорода и, соответственно, эффект увеличения активности при введении водорода, существенно выше, чем при полимеризации пропилена. Можно полагать, что доля «спящих» центров, образующихся в отсутствие водорода, зависит от температуры полимеризации и увеличивается при повышении температуры. Это связано с тем, что реакция 2,1-присоединения α -олефина к растущей цепи имеет более высокую энергию активации, по сравнению с нормальным 1,2-присоединением, и поэтому доля «спящих» центров в отсутствие водорода увеличивается при повышении температуры полимеризации. Влияние водорода на активность катализатора при различных температурах полимеризации гексена-1 и, соответственно, на определяемые величины E_k особенно резко проявляется в случае полимеризации с сокатализатором $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$. При полимеризации в отсутствие водорода активность слабо снижается при увеличении температуры полимеризации от 30 °С до 70 °С ($E_k = -2.2$

кДж/моль). В то же время, при полимеризации в присутствии водорода активность заметно увеличивается при повышении температуры полимеризации от 30 °С до 70 °С и величина E_k составляет 19.9 кДж/моль.

Таким образом, при полимеризации гексена-1 на ТМК состав сокатализатора и присутствие водорода при полимеризации оказывают существенное влияние на зависимость скорости полимеризации от температуры реакции и определяет возможность существенного снижения числа активных центров при повышении температуры полимеризации от 30 до 70 °С. Это приводит, во-первых, к появлению аномальных (отрицательных) значений наблюдаемой кажущейся энергии активации полимеризации, и, во-вторых, к заметному отличию расчетных значений E_k для разных составов каталитической системы и реакционной среды, которые варьируются от -4.9 до 19.9 кДж/моль.

4.3. Области практического применения полигексена с учетом возможностей регулирования его молекулярной массы.

В зависимости от молекулярно-массовых характеристик и изотактичности полигексена предложены перспективные области применения полигексена в различных областях техники, основываясь на показанных ранее возможностях целенаправленного получения полигексена с требуемой молекулярной структурой.

Выбран катализатор и установлены оптимальные условия полимеризации для получения сверхвысокомолекулярного полигексена (характеристическая вязкость 9-14 дл/г, гептан 30 °С). По результатам лабораторных испытаний этот полимер может быть использован в качестве основы для получения противотурбулентных присадок (ПТП), используемых для транспортировки нефти и нефтепродуктов, рисунок 21.

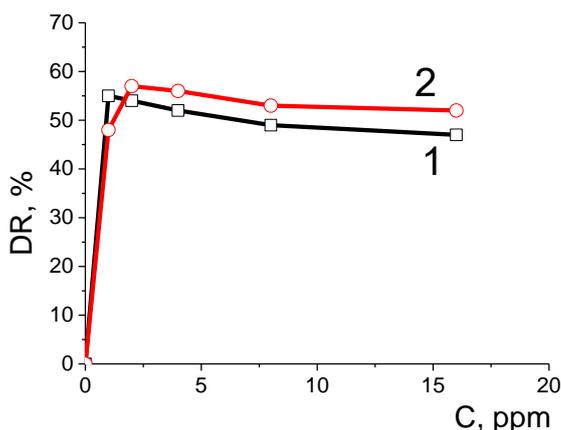


Рисунок 21. Зависимость величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления (DR , %) от концентрации полигексена в растворе бензина (C г/м³) при двух напряжениях сдвига $\tau_w = 4$ Па (1) и $\tau_w = 10$ Па (2) для образца полигексена с характеристической вязкостью 13.5 дл/г ($C_{опт.} = 1,0$ г/м³).

Образцы полигексена с молекулярной массой $1.4 \cdot 10^6$ г/моль имеют хорошие вибропоглощающие свойства и могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов с демпфирующими свойствами. Полигексен характеризуется высокими значениями тангенса механических потерь $\text{tg} \delta$ (1-1.6). Полигексен по сравнению с используемыми в настоящее время тройными сополимерами (СКЭПТ) имеет более широкий температурный диапазон эффективного демпфирования, в котором $\text{tg} \delta \geq 0,3$.

Будучи эластомерным полимером, полигексен может быть применен для получения полимерных композиций с полидиеновыми эластомерами, обладающих высокими адгезионными свойствами. Найдено, что введение полигексена в резиновую смесь на основе каучука СКИ-3, значительно увеличивает прочность связи между слоями образцов промазанной ткани резинотехнического изделия [27]. При этом установлено, что введение полигексена в состав резиновых смесей приводит к дополнительному улучшению свойств материала – к увеличению стойкости полученных материалов к термоокислительной деструкции.

Растворы полигексена в неполярных углеводородных растворителях могут быть использованы для диспергирования и стабилизации суспензий наноматериалов (углеродных нанотрубок, волокон на основе оксида алюминия – нафена, наночастиц TiO_2 и др.).

Выводы

1. Впервые получены и обобщены данные о молекулярно-массовых характеристиках полиолефинов (полиэтилена, сополимеров этилена с α -олефинами, полипропилена, полигексена) получаемых при использовании широкого круга нанесенных полицентровых катализаторов различного состава при варьировании условий полимеризации. Обосновано наличие двух факторов, определяющих неоднородность активных центров в реакциях роста и переноса полимерной цепи: (1) состав и строение поверхностных соединений переходного металла; (2) состав реакционной среды, компоненты которой взаимодействуют с активными центрами, что может приводить к изменению распределения и реакционной способности этих центров в реакциях роста и переноса цепи. Анализ данных ММР полимеров, полученных при полимеризации этилена и α -олефинов на нанесенных на MgCl_2 катализаторах различного состава при различных условиях полимеризации, свидетельствует о возможности образования в условиях полимеризации от 3-х до 5-ти типов активных центров.

2. Обосновано наличие двух дополнительных реакций ограничения роста полимерной цепи, которые ранее не учитывались при анализе кинетики каталитической полимеризации:

а). Реакция переноса цепи с участием α -олефина, протекающая при полимеризации этилена в присутствии α -олефина на титан-магниевого катализаторах и нанесенных катализаторах, содержащих

бис(имино)пиридильный комплекс Fe(II); эта реакция протекает на активных центрах, производящих высокомолекулярный полиэтилен, что приводит к сужению ММР получаемого полимера;

б). Временная остановка реакции роста при полимеризации этилена и гексена-1 на ТМК в результате обратимой адсорбции алюминийорганического сокатализатора (АОС) на активных центрах, производящих низкомолекулярный полимер, что приводит к уширению ММР получаемого полимера.

3. Данные о молекулярно-массовых характеристиках полиэтилена и полигексена, полученных на ТМК с сокатализатором $AlEt_3$ в условиях полимеризации, когда преобладает реакция переноса цепи с $AlEt_3$, позволили предположить, что снижение активности катализатора и уширение ММР в этих условиях связано с образованием временно неактивных центров в результате обратимой адсорбции $AlEt_3$ на активном центре. Эта концепция обратимой адсорбции АОС на активном центре позволяет также объяснить многие кинетические особенности полимеризации олефинов на ТМК, известные в литературе.

4. Установлена неоднородность активных центров ТМК в реакции переноса цепи с водородом при сополимеризации этилена с α -олефинами и полимеризации α -олефинов. В этом случае введение водорода приводит к сужению ММР полимеров за счет более эффективного взаимодействия водорода с активными центрами, на которых образуется высокомолекулярный полимер, в отличие от гомополимеризации этилена, где ширина ММР не меняется при введении водорода.

5. На основании полученных экспериментальных данных о влиянии условий полимеризации на ТМК различного состава на молекулярную массу получаемых полимеров определены величины констант основных реакций переноса цепи для гомополимеризации этилена, сополимеризации этилена с гексеном-1 и полимеризации гексена-1. С использованием рассчитанных величин констант скоростей реакций переноса цепи и данных о концентрации переносчиков цепи можно оценить вклад каждой из этих реакций переноса цепи в молекулярную массу получаемых полимеров для различных условий полимеризации.

6. Сформулированы подходы для целенаправленного регулирования молекулярной структуры полиэтилена, получаемого на нанесенных монокомпонентных и бикомпонентных катализаторах, содержащих бис(имино)пиридильные комплексы Fe(II) и бис(иминные) комплексы Ni(II), закрепленные на носителе – модифицированном силикагеле, содержащем Льюисовские кислотные центры. Установлена возможность получения при гомополимеризации этилена на катализаторах $*LNiBr_2/SiO_2(Al)$ разветвленного полиэтилена (18-20 $CH_3/1000C$ – линейного полиэтилена низкой плотности). Показана возможность получения полиэтилена с контролируемым широким и бимодальным молекулярно-

массовом распределением и регулируемым распределением разветвлений за счет использования нанесенных бикомпонентных катализаторов, содержащих комплексы LFeCl_2 и $^*\text{LNiBr}_2$.

7. В случае стереоспецифической полимеризации пропилена на ТМК различного состава с использованием метода р-TREF получены данные о влиянии состава катализаторов на содержание отдельных фракций ПП с различной изотактичностью, образующихся на активных центрах с различной изоспецифичностью и данные о молекулярно-массовых и термодинамических характеристиках этих отдельных фракций. На основе этих данных обоснованы возможные структуры активных центров, имеющих различную изоспецифичность в ТМК различного состава. Найдено, что изотактические фракции полипропилена, имеют узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 2-3$), установлена корреляция между молекулярной массой и изотактичностью отдельных фракций, которая связана с различными величинами k_p и константами скоростей реакций переноса цепи на этих центрах.

8. Получены кинетические данные о полимеризации гексена-1 с использованием каталитической системы, включающей стереоспецифический титан-магний катализатор, при варьировании состава каталитической системы и условий полимеризации, а также данные о молекулярной структуре получаемого полигексена. Сделано предположение, что существенные кинетические отличия полимеризации гексена-1, по сравнению с полимеризацией пропилена, связаны с повышенным содержанием временно неактивных центров, образующихся при 2,1-присоединении гексена-1 в растущую полимерную цепь, а также различным состоянием реакционной среды при полимеризации гексена-1 и пропилена: гомогенная среда при полимеризации гексена-1 (раствор аморфного полигексена в гептане) в отличие от полимеризации пропилена с образованием твердых частиц полукристаллического полимера, содержащего в объеме микрочастицы катализатора.

9. Установлена возможность целенаправленного регулирования молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и изотактичности получаемого полигексена в широких пределах (молекулярная масса от 7×10^4 до 1×10^7 г/моль, M_w/M_n от 3.7 до 33, изотактичности в области 56–97%), при сохранении высокой активности катализатора. Определен ряд перспективных областей применения этого полимера, в частности, в качестве основы для получения противотурбулентных присадок, используемых для транспортировки нефти и нефтепродуктов; для получения полимерных композиционных материалов с демпфирующими свойствами; для получения полимерных композиций с полидиеновыми эластомерами с повышенными адгезионными свойствами; для диспергирования и стабилизации суспензий различных углеродных и неорганических наноматериалов.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Matsko, M.A., Echevskaya L. G., Zakharov V.A., Nikolaeva M. I., Mikenas T. B., Vanina M. P. Study of Multi-Site Nature of Supported Ziegler-Natta Catalysts in Ethylene-Hexene-1 Copolymerization // *Macromol. Symp.* 2009. V.282. N.1. P. 157-166. DOI: 10.1002/masy.200950816 WOS Scopus РИНЦ AN: 2009:1097057 CAN: 152:263211
2. Nikolaeva, M.I., Mikenas T. B., Matsko M. A., Echevskaya L. G., Zakharov V. A. Heterogeneity of Active Sites of Ziegler-Natta Catalysts: The Effect of Catalyst Composition on the MWD of Polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010.- V.115.-N.4.-P. 2432-2439. DOI: 10.1002/app.31359 WOS Scopus РИНЦ AN: 2009:1438322 CAN: 152:145143
3. Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., Matsko M.A., Echevskaya L.G., Zakharov V.A. Ethylene Polymerization over Supported Titanium-Magnesium Catalysts: Effect of Polymerization Parameters on the Molecular Weight Distribution of Polyethylene // *Journal of Applied Polymer Science.* 2011. V.122. N5. P.3092-3101. DOI: 10.1002/app.34203
4. Matsko M.A., Zakharov V.A., Nikolaeva M.I., Mikenas T.B. Kinetics of Ethylene Polymerization over Titanium magnesium Catalysts: The Reasons for the Observed Second Order of Polymerization Rate with Respect to Ethylene // *Polyolefins Journal.* 2015. V.2. N1. P.27-38.
5. Matsko M.A., Nikolaeva M.I., Zakharov V.A. Hydrogen Effect on the Molecular Weight Distribution of Polymers Obtained by Polymerization of Ethylene and α -Olefins over Supported Titanium-Magnesium Catalysts // *Journal of Applied Polymer Science.* 2020.50256:1-11. DOI: 10.1002/app.50256
6. Мацько М. А., Ванина М. П., Ечевская Л. Г., Захаров В. А. Изучение композиционной неоднородности сополимеров этилена с гексеном -1 методом термического фракционирования с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, 2011, том 53, № 4, 532-538
7. Matsko M.A., Echevskaya L.G., Vanina M.P., Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A. Study of the Compositional Heterogeneity of Ethylene/1-Hexene Copolymers Produced over Supported Catalysts of Different Composition // *Journal of Applied Polymer Science.* 2012. V.126. N6. P.2017-2023. DOI: 10.1002/app.36643
8. Nikolaeva M.I., Matsko M.A., Mikenas T.B., Echevskaya L.G., Zakharov V.A. Copolymerization of Ethylene with α -Olefins over Supported Titanium-Magnesium Catalysts. I. Effect of Polymerization Duration on Comonomer Content and the Molecular Weight Distribution of Copolymers // *Journal of Applied Polymer Science.* 2012. V.125. N3. P.2034-2041. DOI: 10.1002/app.36334
9. Nikolaeva M.I., Matsko M.A., Mikenas T.B., Echevskaya L.G., Zakharov V.A. Copolymerization of Ethylene with α -Olefins over Supported Titanium-Magnesium Catalysts. II. Comonomer as a Chain Transfer Agent // *Journal of*

- Applied Polymer Science. 2012. V.125. N3. P.2042-2049.
DOI: 10.1002/app.36333
10. Matsko M.A., Vanina M.P., Echevskaya L.G., Zakharov V.A. Study of the Compositional Heterogeneity of Ethylene–Hexene-1 Copolymers by Thermal Fractionation Technique by Means of Differential Scanning Calorimetry // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V.113. N2. P.923-932. DOI: 10.1007/s10973-012-2773-9 WOS Scopus ПИИЦ AN: 2013:1111034 CAN: 159:371635
 11. Shundrina I.K., Matsko M.A., Baskakova K.I., Echevskaya L.G., Nikolaeva M.I., Shundrin L.A., Zakharov V.A. Dynamic Mechanical Analysis of Ethylene/1-Hexene Copolymers: The Effect of the Catalyst Type on the Short-Chain Branching Distribution and Properties of the Amorphous and Crystalline Phases // Journal of Applied Polymer Science. 2017. V.134. N14. P.44638 (1 - 10). DOI: 10.1002/app.44638
 12. Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Echevskaja L.G., Matsko M.A., Bryliakov K.P., Talsi E.P. Homogeneous Catalysts for Ethylene Polymerization Based on bis(Imino)pyridine Complexes of Iron, Cobalt, Vanadium and Chromium // Catalysis Today. 2009. V.144. N3-4. P.334-340. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.022
 13. Semikolenova N.V., Barabanov A.A., Echevskaya L.G., Matsko M.A., Zakharov V.A. Homogeneous catalysts based on bis(imino)pyridine complexes of iron, cobalt, vanadium and chromium: The kinetic peculiarities of ethylene polymerization Homogeneous Catalysts: Types, Reactions and Applications.–Nova Science Publishers, Inc.,2011.– C.97-126.– ISBN9781611228946. Глава в монографии
 14. Huang C., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Matsko M.A., Mahmood Q., Talsi E.P., Sun W-H. Comparisons Between Homogeneous and Immobilized 1-(2,6-dibenzhydryl-4-nitrophenylimino)-2-mesityliminoacenaphthylnickel Bromide as a Precatalyst in Ethylene Polymerization // Journal of Catalysis. 2019. V.372. P.103-108. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.02.027
 15. Huang C., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Matsko M.A., Solan G.A., Sun W-H. A Comparative Kinetic Study of Ethylene Polymerization Mediated by Iron, Cobalt and Chromium Catalysts Bearing the Same N,N,N-bis(imino)trihydroquinoline // Journal of Catalysis. 2019. V.369. P.1-9. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.10.028 Scopus
 16. Matsko M.A., Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Soshnikov I.E., Shundrina I.K., Sun W. Formation of Branched Polyethylenes by Ethylene Homopolymerization Using LNiBr₂ Homo- and Heterogeneous Precatalysts: Interpretation of the Polymer Structures in Comparison with Commercial LLDPE// Journal of Applied Polymer Science. 2021.50436:1-13. DOI: 10.1002/app.50436
 17. Semikolenova N. V. Regulation of Molecular Weight, Molecular Weight Distribution and Branching in Polyethylene, Produced by Supported Catalysts Bearing Bis(imino)pyridyl Fe(II) and N,N- α -Diimine Ni(II) Complexes / N. V.

Semikolenova, V. N. Panchenko, M. A. Matsko, V. A. Zakharov // Polyolefins Journal, - 2022. -V. 9. - № 2. - P. 103–116. - <https://doi.org/10.22063/POJ.2022.3072.1208>

18. Nikolaeva M., Matsko M., Mikenas T., Zakharov V. A Comparative Study of Ethylene and Propylene Polymerization over Titanium-Magnesium Catalysts of Different Composition // Journal of Applied Polymer Science. 2014. V.131. N16. P.40658 (1-7). DOI: 10.1002/app.40658

19. Nikolaeva M., Mikenas T., Matsko M., Zakharov V. Effect of AlEt₃ and an External Donor on the Distribution of Active Sites According to Their Stereospecificity in Propylene Polymerization over TiCl₄/MgCl₂ Catalysts with Different Titanium Content // Macromolecular Chemistry and Physics. 2016. V.217. N12. P.1384-1395. DOI: 10.1002/macp.201500486

20. Nikolaeva M., Matsko M., Zakharov V. Comparative Study of Distribution of Active Sites According to Their Stereospecificity in Propylene Polymerization over the Traditional TiCl₃ and Supported Titanium-Magnesium Catalysts with Different Composition // Macromolecular Chemistry and Physics. 2018. V.219. N5. 1700488:1-9. DOI: 10.1002/macp.201700488

21. Nikolaeva M., Matsko M., Zakharov V. Propylene Polymerization over Supported Ziegler-Natta Catalysts: Effect of Internal and External Donors on Distribution of Active Sites According to Stereospecificity // Journal of Applied Polymer Science. 2018. V.135. N23. 46291:1-10. DOI: 10.1002/app.46291

22. Echevskaya L.G., Matsko M.A., Nikolaeva M.I., Sergeev S.A. and Zakharov V.A. // Kinetic Features of Hexene-1 Polymerization over Supported Titanium–Magnesium Catalyst Article first published online: 18 JUN 2014 | DOI: 10.1002/mren.201400009 // Macromolecular Reaction Engineering Volume 8, Issue 9, pages 666–672, September 2014

23. Echevskaya L., Zakharov V., Matsko M., Nikolaeva M. Regulation of Molecular Weight Characteristics and Microtacticity of Polyhexene Produced over Highly Active Supported Titanium-Magnesium Catalysts // Macromolecular Reaction Engineering. 2018. V.12. N3. 1700064:1-6. DOI: 10.1002/mren.201700064

24. Echevskaya L., Zakharov V., Matsko M., Nikolaeva M. 1-Hexene Polymerization over Supported Titanium-Magnesium Catalyst: The Effect of Composition of the Catalytic System and Polymerization Conditions on Temperature Dependence of the Polymerization Rate // Macromolecular Reaction Engineering. 2018. V.12. N1. 1700045:1-7. DOI: 10.1002/mren.201700045

25. Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Захаров В.А. Кинетическое исследование реакций ограничения роста полимерной цепи при полимеризации гексена-1 на высокоактивных нанесенных титан-магниевых катализаторах // Катализ в промышленности. 2019. Т.19. №2. С.104-113. DOI: 10.18412/1816-0387-2019-2-104-113

26. Мацько М.А., Ечевская Л.Г., Захаров В.А. Полимеризация гексена-1 на высокоактивном титан-магниево катализаторе // Кинетика и катализ. 2020. Т.61. №1. С.45-62. DOI: 10.31857/S0453881120010062
27. Пат. 2775752 С1 РФ. Промотор адгезии для резиновых смесей / О. Е. Попова, Л. Г. Ечевская, М. А. Мацько, Г. Е. Селютин, В. А. Захаров, Ю. Ю. Гаврилов, А. В. Турушев. ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН, ИК СО РАН), ФГБУН «ФИЦ «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) - № 2021115946; заявл. 03.06.2021, опубл. 07.07.2022. Бюл. № 19 – 9 с.

Автор выражает искреннюю **благодарность** своему научному консультанту и наставнику д.х.н., проф. Захарову В.А.

Автор благодарен к.х.н. Ечевской Л.Г. и к.х.н. Николаевой М.И. д.х.н. Микенас Т. Б., к.х.н. Барабанову А.А., к.х.н. Букатову Г.Д., к.х.н. Сергееву С.А., к.х.н. Семиколеновой Н.В., к.х.н. Шундриной И. К., к.х.н. Верейкиной (Сукуловой) В. В., к.х.н. Панченко В. Н., д.х.н. Паукштису Е.А., д.х.н. Брылякову К.П., к.х.н. Сошникову И.Е., к.ф.-м.н. В.П. Балтахинову, д.т.н. Манжаю В. Н., член-корр. РАН, профессору В. А. Лихолобову, д.х.н., профессору РАН К. П. Волчо, к.х.н. Троицкой И. Б., к.х.н. Никитину В.Е., Ваниной М.П., Клюсе В.Н., Воронцовой Л.В., Хмелинской А.Д., Миновской Т.Ф., Рядно А.Д., Маняхиной А. А., Акмаловой О. К., Колесовой О., Кузнецову В. П., Храмовой О. Б., Малухиной М. А., Захаровой Е. В., а также всем сотрудникам лаборатории каталитической полимеризации ИК СО РАН, совместная работа с которыми позволила достигнуть полученных результатов

МАЦЬКО Михаил Александрович

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ
НА НАНЕСЕННЫХ ПОЛИЦЕНТРОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, КАК
ОСНОВА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЭТИХ ПОЛИМЕРОВ И
УСТАНОВЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени доктора химических наук.
Подписано в печать 24.10.2022. Заказ № 72. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5